



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-182252

[ST.10/C]:

[JP2002-182252]

出 願 人

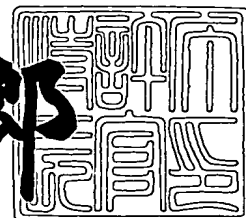
Applicant(s):

三井化学株式会社

2002年 9月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3072426

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0000820

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 石川 淳一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 中田 智之

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 藤山 聡子

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 尾身 毅彦

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 玉井 正司

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100075524

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中嶋 重光

【選任した代理人】

 【識別番号】 100070493

 【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 059846

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807060

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロトン酸基含有架橋性樹脂、その架橋物およびそれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋基およびプロトン酸基を有し、光、熱または電子線により架橋できるプロトン酸基含有架橋性樹脂

【請求項 2】

架橋基がカルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、光によって架橋できることを特徴とする請求項 1 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂

【請求項 3】

プロトン酸基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項 2 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 4】

分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 5】

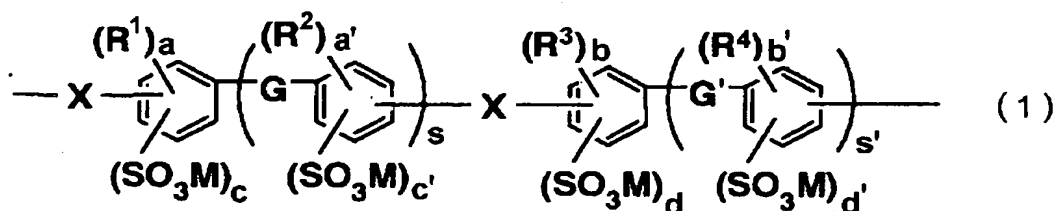
(α) カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、
(β) 芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、(α) および (β) の少なくとも一方がスルホン酸基を有し、(α) および (β) の少なくとも一方が重合体であることを特徴とする請求項 3 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 6】

分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有し、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数であ

る繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が C=O である芳香族重合体であることを特徴とする請求項 4 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 1】

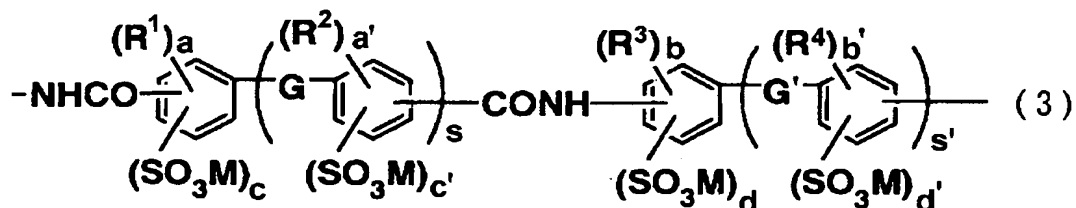


(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 a 、 a' 、 b および b' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数であり、M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 c 、 c' 、 d および d' はそれぞれ 0 または 2 以下の正の整数であり、X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{CONH}-$ あるいは $-\text{NHCO}-$ であり、G および G' はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、 s および s' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数である。)

【請求項 7】

前記芳香族重合体が、下記一般式 (3) で表される繰り返し構造単位を有するスルホン化ポリアミドであることを特徴とする請求項 6 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 2】



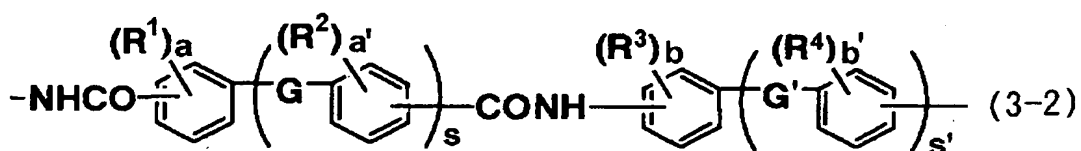
(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 a 、 a' 、 b および b' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数であり、M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 c 、 c' 、 d および d' はそれ

ぞれ0または2以下の正の整数であり、GおよびG' はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、sおよびs' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。)

【請求項8】

前記芳香族重合体が、前記一般式(3)において $c + c' + d + d'$ および $a + a' + b + b'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(3-1)と下記一般式(3-2)で表される繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドであって、繰り返し構造単位(3-1)と繰り返し構造単位(3-2)のモル比が90~20:10~80であることを特徴とする請求項7に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化3】

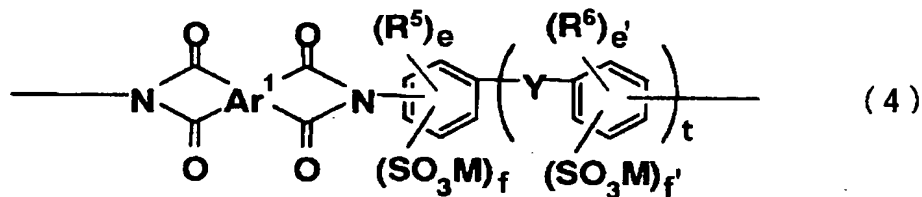


(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、G、G'、s、s'、a、a'、bおよびb' は、前記一般式(3)と同じ意味を持ち、 $a + a' + b + b'$ は1以上の数である。)

【請求項9】

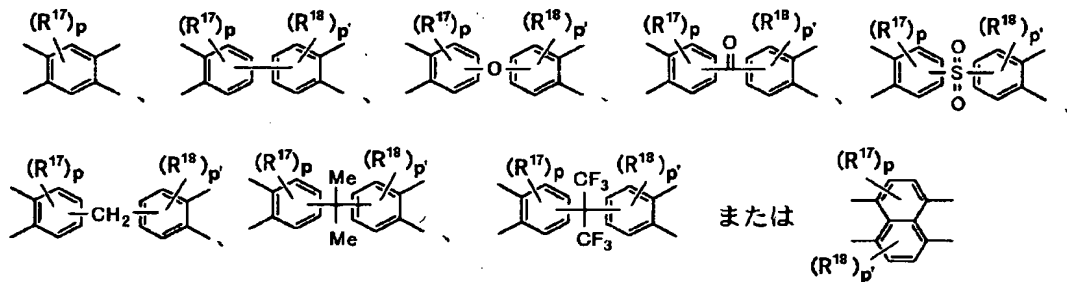
分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式(4)で表される繰り返し構造単位を有し、 $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $f + f'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位においてYが $\text{C}=\text{O}$ であるスルホン化ポリイミドであることを特徴とする請求項4に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化4】



(式中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 f および f' はそれぞれ 0 または 2 以下の正の整数であり、 Y は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 e および e' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数であり、 t は 0 または 2 以下の正の整数であり、 Ar^1 は、

【化 5】

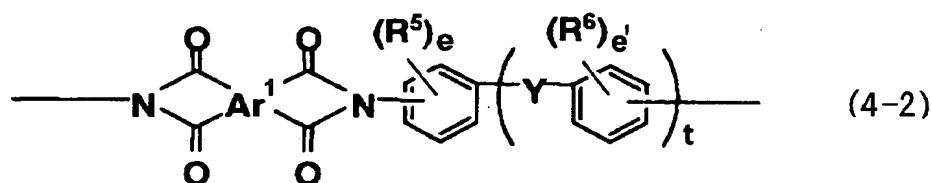


(R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 p および p' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数である) を表す。)

【請求項 10】

前記スルホン化ポリイミドが、前記一般式（４）で $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに１以上の数である繰返し構造単位（４－１）と下記一般式（４－２）で表される繰返し構造単位とを含むスルホン化ポリイミドであって、繰返し構造単位（４－１）と繰返し構造単位（４－２）のモル比が 90～20：10～80であることを特徴とする請求項 9 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 6】

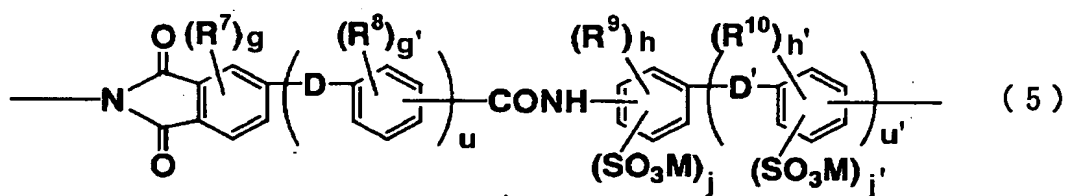


(式中、 Ar^1 、Y、 e および e' は前記一般式 (4) と同じ意味を持ち、 $e + e' + p + p'$ が 1 以上の数である。)

【請求項 11】

分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式 (5) で表される繰り返し構造単位を有し、 $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $g + g' + h + h'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $j + j'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において D または D' が $\text{C}=\text{O}$ であるスルホン化ポリアミドイミドであることを特徴とする請求項 4 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 7】

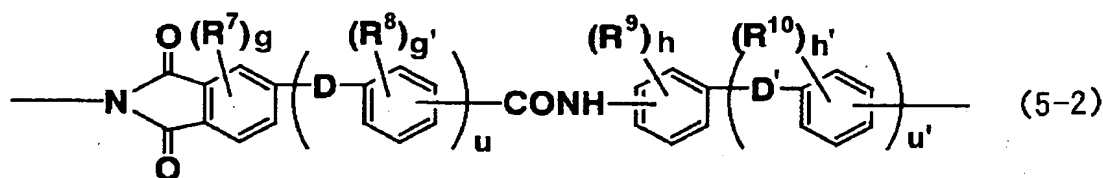


(式中、D および D' はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、M は、水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 $R^7 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 g 、 g' 、 h および h' はそれぞれ独立に 0 または 4 以下の正の整数であり、 j および j' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数であり、 u および u' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数である。)

【請求項 12】

前記スルホン化ポリアミドイミドが、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(5-1)と下記一般式(5-2)で表される繰り返し構造単位とを含むポリアミドイミドであって、繰り返し構造単位(5-1)と繰り返し構造単位(5-2)のモル比が90~20:10~80であることを特徴とする請求項11に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化8】

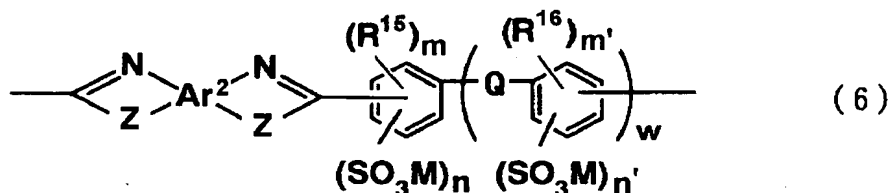


(式中、 $R^7 \sim R^{10}$ 、D、D'、u、u'、g、g'、hおよびh'は、前記一般式(5)と同じ意味を持ち、 $g + g' + h + h'$ は1以上の数である。)

【請求項13】

分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式(6)で表される繰り返し構造単位を有し、 $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $n + n' + y + y'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において Ar^2 およびQのいずれかがC=Oを含むものであるスルホン化ポリベンゾアゾールであることを特徴とする請求項4に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

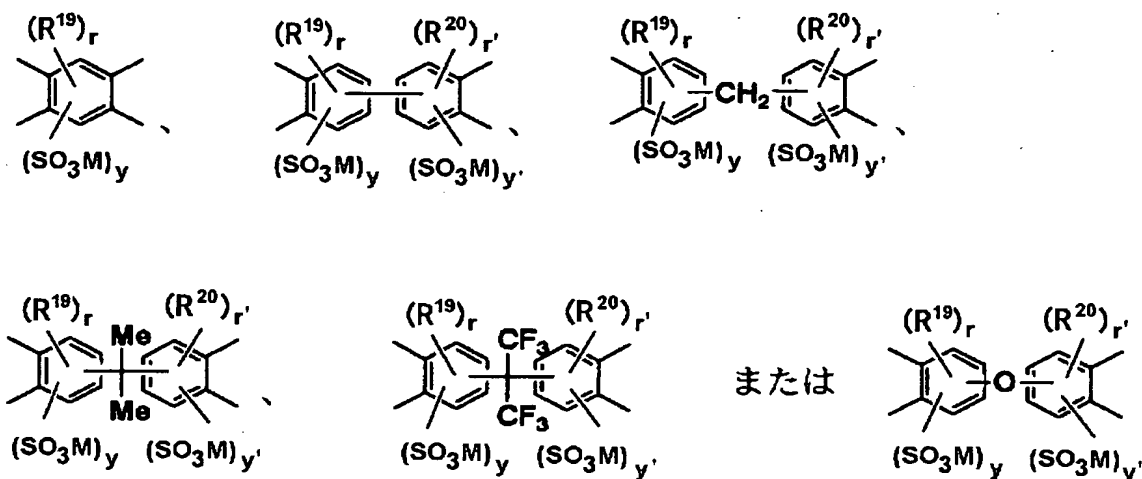
【化9】



(式中、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に炭素原子数1~10のアルキル基を表し、Zは-NH-または-O-を表し、Qは単結合、-CH₂-、-C(C

$H_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、
Mは水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、mおよびm'はそれぞ
れ独立に0または4以下の正の整数であり、nおよびn'はそれぞれ独立に0ま
たは2以下の正の整数であり、wは0または2以下の正の整数であり、 Ar^2 は

【化10】

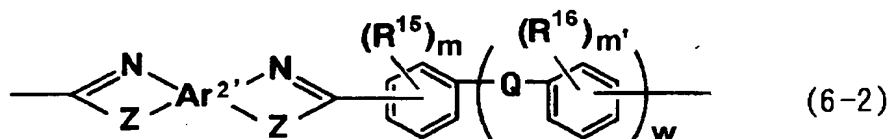


(R^{19}) および R^{20} はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し
、Mは前記と同様であり、rおよびr'はそれぞれ独立に0または4以下の正の
整数であり、yおよびy'はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である)
を表す。)

【請求項14】

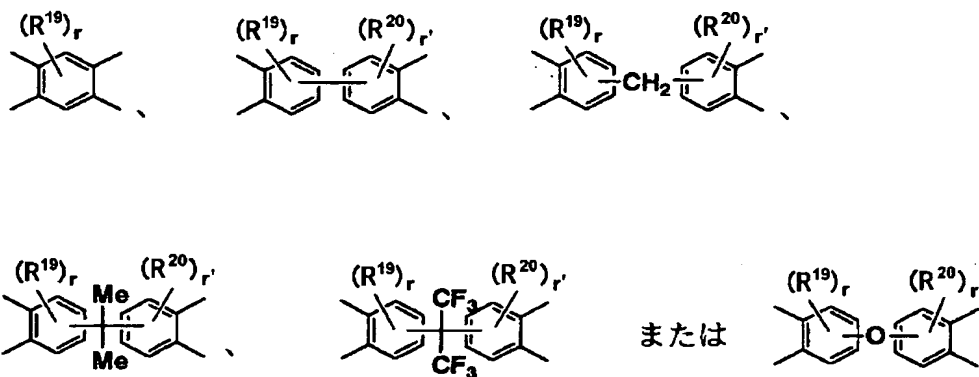
前記スルホン化ポリベンゾアゾールが、前記一般式(6)で $m+m'+r+r'$
および $n+n'+y+y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(6-
1)と下記一般式(6-2)で表される繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポ
リベンゾアゾールであって、繰り返し構造単位(6-1)と繰り返し構造単位(6-
2)のモル比が90～20:10～80であることを特徴とする請求項13
に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 1 1】



(式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 w 、 Z 、 Q 、 m および m' は、前記一般式(6)と同じ意味を持ち、 $\text{Ar}^{2'}$ は、

【化 1 2】



(R^{19} 、 R^{20} 、 r および r' は前記一般式(6)と同じ意味を持つ)を表し、 $m+m'+r+r'$ は1以上の数である。)

【請求項 1 5】

($\alpha 1$) スルホン酸基を有するカルボニル基含有重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、($\beta 1$) 芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、($\alpha 1$) および($\beta 1$) の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなることを特徴とする請求項5に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

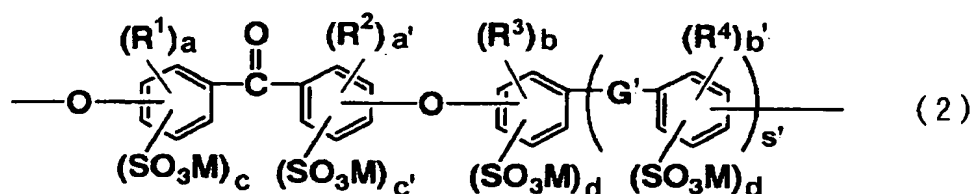
【請求項 1 6】

前記($\alpha 1$) が、前記一般式(1)において $c+c'+d+d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が $\text{C}=\text{O}$ である芳香族重合体であることを特徴とする請求項15に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 17】

前記芳香族重合体が、下記一般式（２）で表され、 $c + c' + d + d'$ が１以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリエーテルケトン系重合体であることを特徴とする請求項１６に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 1 3】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、 a 、 a' 、 b および b' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数であり、 M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 c 、 c' 、 d および d' はそれぞれ 0 または 2 以下の正の整数であり、 G' は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、 s' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数である。)

【請求項 18】

前記芳香族重合体が、前記一般式（３）で表され、 $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数であり、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が C=O であるスルホン化ポリアミドであることを特徴とする請求項 16 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 19】

前記 (α 1) が、前記一般式 (4) で表され、 $f + f'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において A_{r-1} および Y のいずれかが $C=O$ を含むスルホン化ポリイミドであることを特徴とする請求項 15 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 20】

前記 (α 1) が、前記一般式 (5) で表され、 $j + j'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において D または D' が C = O であるスルホン化ポリアミドイミドであることを特徴とする請求

項15に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項21】

前記(α1)が、前記一般式(6)で表され、 $n + n' + y + y'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において Ar^2 およびQのいずれかが $C=O$ を含むものであるスルホン化ポリベンゾアゾールであることを特徴とする請求項15に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

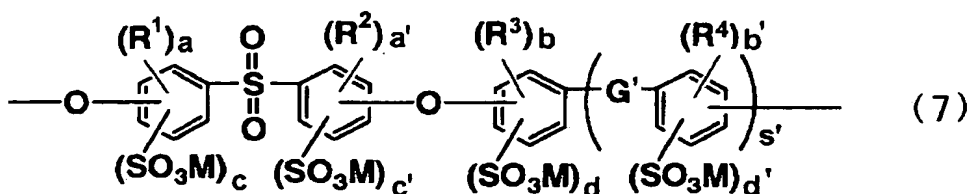
【請求項22】

前記(α1)のスルホン酸基を有するケトン系芳香族低分子化合物が、スルホン化ナフトキノン、スルホン化アントラキノン、スルホン化ジベンゾイルベンゼンおよびそれらのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種のケトン系芳香族低分子化合物であることを特徴とする請求項15に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項23】

前記(β1)が、前記一般式(1)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族重合体、前記一般式(2)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリエーテルケトン系重合体、下記一般式(7)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリスルホン系重合体、前記一般式(3)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリアミド、前記一般式(4)において $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリイミド、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリアミドイミド、前記一般式(6)において $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリベンゾアゾールから選ばれた少なくとも1種の重合体であることを特徴とする請求項15～22のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【化 14】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、M、 G' 、 s' 、 a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 、 c' 、 d および d' は、前記一般式(1)と同じ意味を持つ。)

【請求項 24】

前記(β1)の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはこれらの芳香環がメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基などの二価の基に結合した炭素数8～40の芳香族化合物に少なくとも2個以上のアルキル基が結合した化合物であることを特徴とする請求項15～21のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 25】

前記(α)の重合体と(β)の重合体が、重量で10～90：90～10の割合で含まれることを特徴とする請求項5に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 26】

(α2)カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β2)スルホン酸基を有する芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基含有芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物を含み、(α2)および(β2)の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなることを特徴とする請求項5に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 27】

前記(β2)が、前記一般式(1)において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化芳香族重合体であることを特徴とする請求項26に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 28】

スルホン化芳香族重合体が、前記一般式(2)において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリエーテルケトン系重合体であることを特徴とする請求項27に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 29】

スルホン化芳香族重合体が、前記一般式(7)において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリスルホン系重合体であることを特徴とする請求項27に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 30】

スルホン化芳香族重合体が、前記一般式(3)において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドであることを特徴とする請求項27に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 31】

前記(β2)が、前記一般式(4)において $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $f + f'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリイミドであることを特徴とする請求項26に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 32】

前記(β2)が、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $g + g' + h + h'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $j + j'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドイミドであることを特徴とする請求項26に記

載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 33】

前記 (β 2) が、前記一般式 (6) において $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $m + m' + r + r'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $n + n' + y + y'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリベンゾアゾールであることを特徴とする請求項 26 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 34】

前記 (β 2) の芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基およびスルホン酸基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはこれらの芳香環がメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基などの二価の基に結合した炭素数 8 ～ 40 の芳香族化合物に少なくとも 2 個以上のアルキル基と少なくとも 1 個以上のスルホン酸基が結合した化合物であることを特徴とする請求項 26 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 35】

前記 (α 2) が、前記一般式 (1) において a, a', b, b', c, c', d および d' がともに 0 であり、かつ G または G' のいずれかが $C=O$ である繰り返し構造単位を有する芳香族重合体、前記一般式 (2) において a, a', b, b', c, c', d および d' がともに 0 である繰り返し構造単位を有するポリエーテルケトン系重合体、前記一般式 (3) において a, a', b, b', c, c', d および d' がともに 0 であり、かつ G または G' のいずれかが $C=O$ である繰り返し構造単位を有するポリアミド、前記一般式 (4) において e, e', p, p', f および f' がともに 0 であり Ar^1 および Y のいずれかが $C=O$ を含む繰り返し単位を有するポリイミド、前記一般式 (5) において g, g', h, h', j および j' がともに 0 であり、かつ D および D' のいずれかが $C=O$ である繰り返し構造単位を有するポリアミドイミド、および前記一般式 (6) において m, m', r, r', n, n', y および y' がともに 0 であり、かつ Ar^2 および Q のいずれかが $C=O$ を含む繰り返し構造単位を有するポリベンゾア

ゾールから選ばれた少なくとも 1 種の重合体であることを特徴とする請求項 2 6 ～ 3 4 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 3 6】

前記 (α 2) が、ナフトキノン、アントラキノン、スルホン化ナフトキノン、スルホン化アントラキノンおよびそれらのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも 1 種のケトン系芳香族低分子化合物であることを特徴とする請求項 2 6 ～ 3 3 に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【請求項 3 7】

請求項 1 ～ 3 7 のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂を光架橋して得られる光架橋物。

【請求項 3 8】

請求項 1 ～ 3 7 のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂またはその光架橋物から得られる燃料電池用イオン伝導性高分子膜。

【請求項 3 9】

イオン交換基当量が 1 0 0 0 g / m o l 以下かつメタノール溶解性が 1 5 % 未満である請求項 3 8 に記載の燃料電池用イオン伝導性高分子膜

【請求項 4 0】

請求項 3 7 または 3 8 に記載の燃料電池用イオン伝導性高分子膜を用いて得られる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は水素、水、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などに適用できる、イオン伝導性が高く耐熱性および耐水性に優れた、プロトン酸基を持った架橋性樹脂および、その架橋物からなる燃料電池用イオン伝導性高分子膜、並びにそれを用いて得られる燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、環境問題の点から新エネルギー蓄電あるいは発電素子が社会で強く求め

られてきている。燃料電池もその1つとして注目されており、低公害、高効率という特徴から最も期待される発電素子である。燃料電池とは、水素やメタノール等の燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。

【0003】

このような燃料電池は、用いる電解質の種類によってりん酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型および高分子電解質型に分類される。りん酸型燃料電池は、すでに電力用に実用化されている。しかし、りん酸型燃料電池は高温（200℃前後）で作用させる必要があり、そのため起動時間が長い、システムの小型化が困難であること、また、りん酸のプロトン伝導度が低いために大きな電流を取り出せないという欠点を有していた。

【0004】

これに対して、高分子型燃料電池は操作温度が最高で約80～100℃程度である。また、用いる電解質膜を薄くすることによって燃料電池内の内部抵抗を低減できるため高電流で操作でき、そのため小型化が可能である。このような利点から高分子型燃料電池の研究が盛んになってきている。

【0005】

この高分子型燃料電池に用いる高分子電解質膜には、燃料電池の電極反応に関与するプロトンについて高いイオン伝導性が要求される。このようなイオン伝導性高分子電解質膜材料としては超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかし、これらの高分子電解質材料はフッ素系の高分子であるために、非常に高価であるという問題を抱えている。また、これらの高分子の持つガラス転移温度が低いために、操作温度である100℃前後での水分保持が十分でないために高いイオン伝導度を生かしきれず、イオン伝導度が急激に低下し電池として作用できなくなる、メタノール透過性が高いためにダイレクトメタノール型燃料電池に適用し難いなどの問題があった。

【0006】

一方、イオン伝導性を持たせるためにポリマーにカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれる、イオンに解離し得る残基を持たせることが特表平8-

504293に記載されているが、ポリマー骨格やイオン伝導度については何等限定されていなかった。イオン伝導性高分子電解質膜のプロトン伝導性を高めるためには、スルホン化度を高めイオン交換基当量を小さくする必要がある。しかし、スルホン酸の量を増やすと、ポリマーの耐水性および耐メタノール性が低下し発電の際に副生する水や燃料のメタノールに溶解してしまうため、スルホン化度を抑制したプロトン伝導性が小さいスルホン化ポリマーしか燃料電池に使用できなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような従来技術が持つ問題を解決しようとしたものである。本発明の目的は、安価でイオン伝導性が高く、すなわちイオン交換基当量が小さく、かつ耐水、耐メタノール性に優れた燃料電池用イオン伝導性高分子膜を与えうるプロトン酸基含有架橋性樹脂を提供することにある。

さらに本発明は、その架橋物からなる優れた燃料電池用イオン伝導性高分子膜およびそれを用いた燃料電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、優れたイオン伝導性および優れた耐メタノール性を有する架橋物となり得る架橋性樹脂を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

[1]本発明は、架橋基およびプロトン酸基を有し、光、熱または電子線により架橋できるプロトン酸基含有架橋性樹脂を提供する。

【0010】

[2]本発明は、架橋基がカルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であり、光によって架橋できるプロトン酸基含有架橋性樹脂を提供する。

【0011】

[3]プロトン酸基がスルホン酸基であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[2]に記

載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0012】

[4] 分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体を含むプロトン酸基含有架橋性樹脂は[3]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0013】

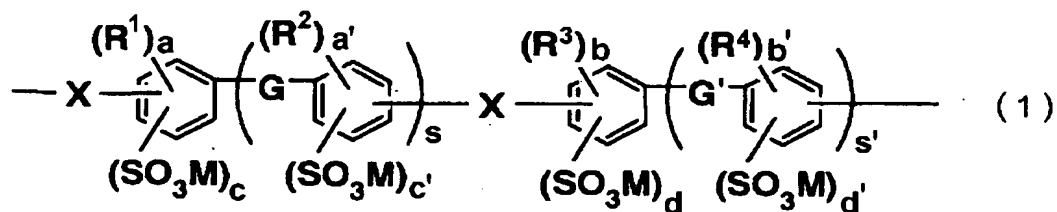
[5] (α) カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β) 芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、(α) および(β) の少なくとも一方がスルホン酸基を有し、(α) および(β) の少なくとも一方が重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[3]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0014】

[6] 分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有し、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位においてGまたはG'がC=Oである芳香族重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[4]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0015】

【化15】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 a 、 a' 、 b および b' はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、Mは水素

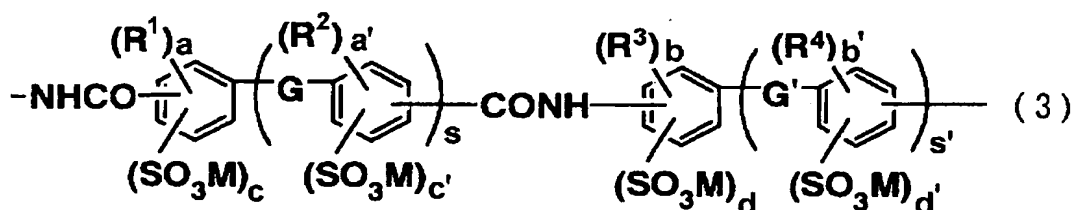
、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 c 、 c' 、 d および d' はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、 X は $-O-$ 、 $-S-$ または $-CONH-$ あるいは $-NHCO-$ であり、 G および G' はそれぞれ独立に、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、 s および s' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。)

【0016】

[7] 前記芳香族重合体が、下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位を有するスルホン化ポリアミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[6]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0017】

【化16】



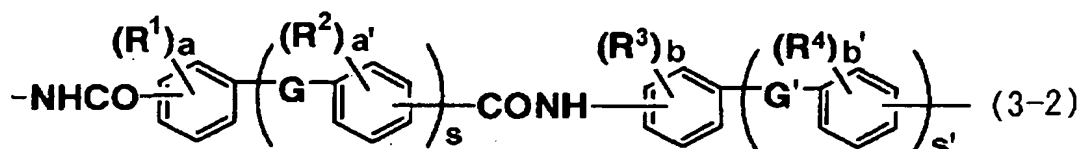
(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1~10のアルキル基を表し、 a 、 a' 、 b および b' はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、 M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 c 、 c' 、 d および d' はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、 G および G' はそれぞれ独立に、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、 s および s' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。)

【0018】

[8] 前記芳香族重合体が、前記一般式(3)において $c + c' + d + d'$ および $a + a' + b + b'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(3-1)と下記一般式(3-2)で表される繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドであって、繰り返し構造単位(3-1)と繰り返し構造単位(3-2)のモル比が90~20:10~80であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[7]に記載の

プロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【化 17】

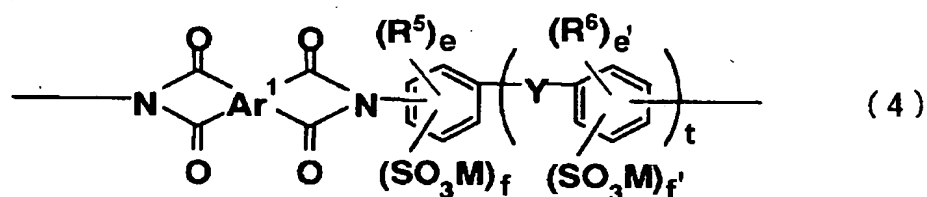


(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 G 、 G' 、 s 、 s' 、 a 、 a' 、 b および b' は、前記一般式(3)と同じ意味を持ち、 $a + a' + b + b'$ は1以上の数である。)

【0019】

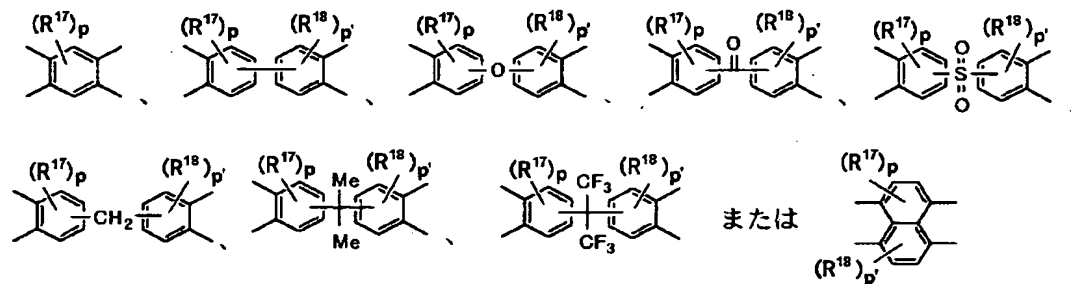
[9] 分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式(4)で表される繰り返し構造単位を有し、 $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $f + f'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において Y が $C=O$ であるスルホン化ポリイミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[4]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【化 18】



(式中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 f および f' はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、 Y は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、 e および e' はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、 t は0または2以下の正の整数であり、 Ar^1 は、

【化19】

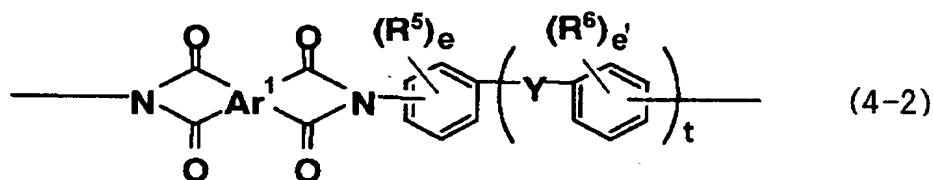


(R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 p および p' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数である) を表す。)

【0020】

[10] 前記スルホン化ポリイミドが、前記一般式 (4) で $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに 1 以上の数である繰返し構造単位 (4-1) と下記一般式 (4-2) で表される繰返し構造単位とを含むスルホン化ポリイミドであって、繰返し構造単位 (4-1) と繰返し構造単位 (4-2) のモル比が 90～20 : 10～80 であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は [9] に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【化20】



(式中、 Ar^1 、 Y 、 e および e' は前記一般式 (4) と同じ意味を持ち、 $e + e' + p + p'$ が 1 以上の数である。)

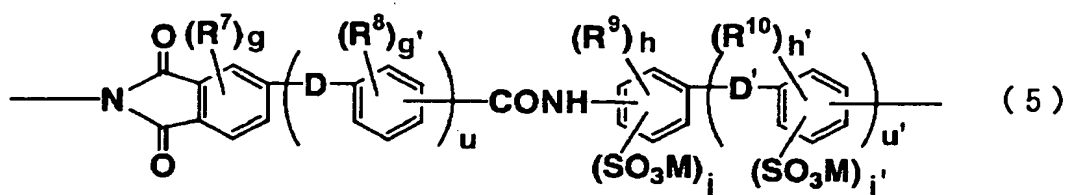
【0021】

[11] 分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式 (5) で表される繰返し構造単位を有し、 $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰返し構造単位、または $g + g' + h + h'$ が 1 以上の数である繰

返し構造単位と $j + j'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位においてDまたはD' がC=Oであるスルホン化ポリアミドは[4]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0022】

【化21】

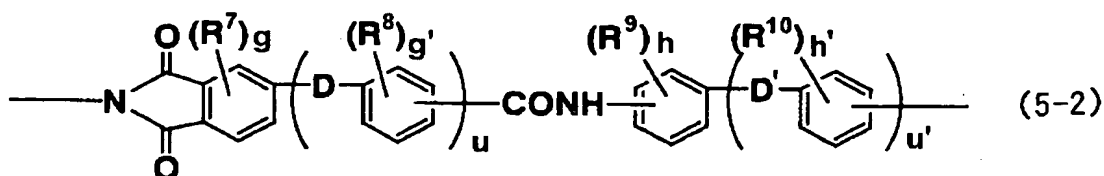


(式中、DおよびD'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、Mは、水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 g 、 g' 、 h および h' はそれぞれ独立に0または4以下の正の整数であり、 j および j' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数であり、 u および u' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。)

【0023】

[12] 前記スルホン化ポリアミドイミドが、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(5-1)と下記一般式(5-2)で表される繰り返し構造単位とを含むポリアミドイミドであって、繰り返し構造単位(5-1)と繰り返し構造単位(5-2)のモル比が90～20:10～80であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[11]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【化22】

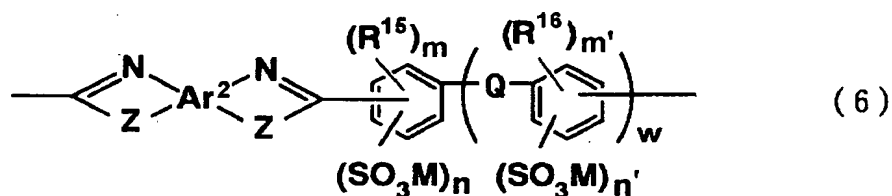


(式中、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 D 、 D' 、 u 、 u' 、 g 、 g' 、 h および h' は、前記一般式(5)と同じ意味を持ち、 $g + g' + h + h'$ は1以上の数である。)

【0024】

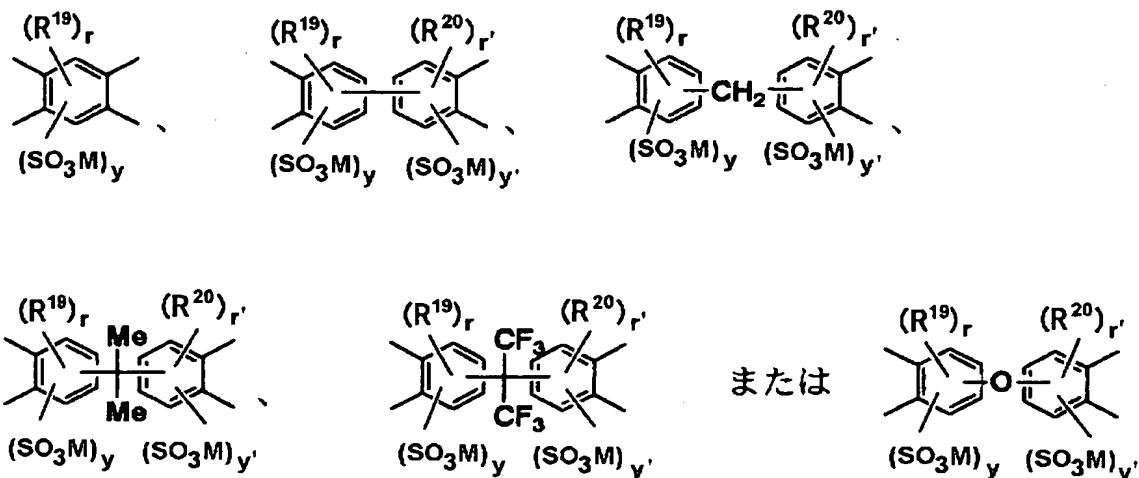
[13] 分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体が、下記一般式(6)で表される繰り返し構造単位を有し、 $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $n + n' + y + y'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において c ものであるスルホン化ポリベンゾアゾールは[4]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【化23】



(式中、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 Z は $-NH-$ または $-O-$ を表し、 Q は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 m および m' はそれぞれ独立に0または4以下の正の整数であり、 n および n' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数であり、 w は0または2以下の正の整数であり、 Ar^2 は

【化 2 4】



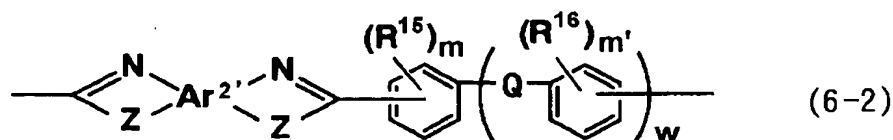
(R^{19} および R^{20} はそれぞれ独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、 M は前記と同様であり、 r および r' はそれぞれ独立に 0 または 4 以下の正の整数であり、 y および y' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数である) を表す。)

【0025】

[14] 前記スルホン化ポリベンゾアゾールが、前記一般式 (6) で $m+m'+r+r'$ および $n+n'+y+y'$ がともに 1 以上の数である繰返し構造単位 (6-1) と下記一般式 (6-2) で表される繰返し構造単位を含むスルホン化ポリベンゾアゾールであって、繰返し構造単位 (6-1) と繰返し構造単位 (6-2) のモル比が 90～20 : 10～80 であるであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は [13] に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0026】

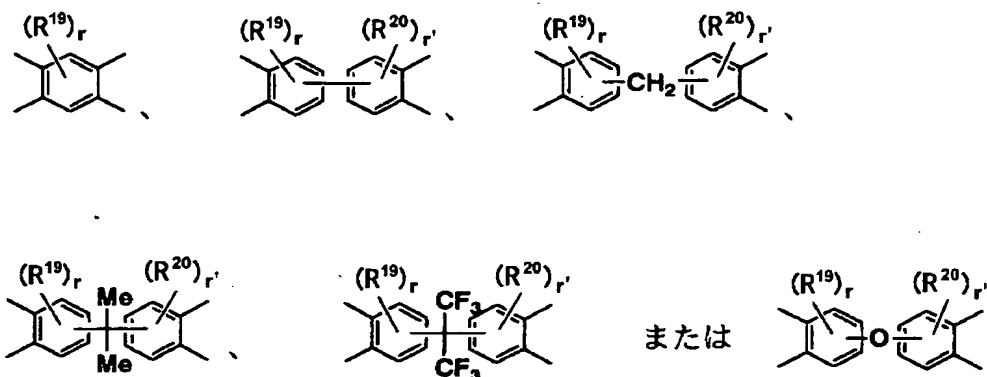
【化 2 5】



(式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 w 、 Z 、 Q 、 m および m' は、前記一般式 (6) と同

じ意味を持ち、 $Ar^{2'}$ は、

【化 26】



(R^{19} 、 R^{20} 、 r および r' は前記一般式(6)と同じ意味を持つ)を表し、 $m+m'+r+r'$ は1以上の数である。)

【0027】

[15] ($\alpha 1$) スルホン酸基を有するカルボニル基含有重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、($\beta 1$) 芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、($\alpha 1$)および($\beta 1$)の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなるであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[5]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0028】

[16] 前記($\alpha 1$)が、前記一般式(1)において $c+c'+d+d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が $C=O$ である芳香族重合体であるであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[15]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

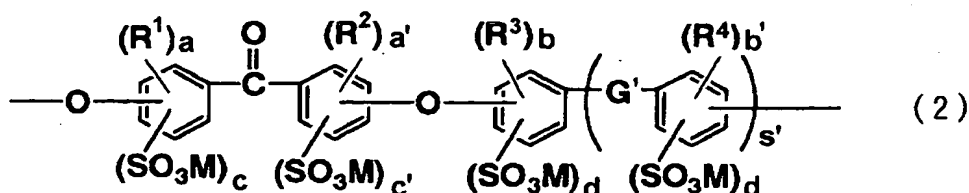
【0029】

[17] 前記芳香族重合体が、下記一般式(2)で表され、 $c+c'+d+d'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリエーテルケトン系重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[16]に記載のプロトン酸基含有架

橋性樹脂の好ましい態様である。

【0030】

【化27】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 a 、 a' 、 b および b' はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、 M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 c 、 c' 、 d および d' はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、 G' は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、 s' はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。)

【0031】

〔18〕 前記芳香族重合体が、前記一般式(3)で表され、 $c + c' + d + d'$ が1以上の数であり、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が $\text{C}=\text{O}$ であるスルホン化ポリアミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は〔16〕に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0032】

〔19〕 前記(α1)が、前記一般式(4)で表され、 $f + f'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において Ar^1 および Y のいずれかが $\text{C}=\text{O}$ を含むスルホン化ポリイミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は〔15〕に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0033】

〔20〕 前記(α1)が、前記一般式(5)で表され、 $j + j'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において D または D' が $\text{C}=\text{O}$ であるスルホン化ポリアミドイミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は〔15〕に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様で

ある。

【0034】

[21] 前記(α1)が、前記一般式(6)で表され、 $n + n' + y + y'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において Ar^2 およびQのいずれかが $C=O$ を含むものであるスルホン化ポリベンゾアゾールであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[15]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0035】

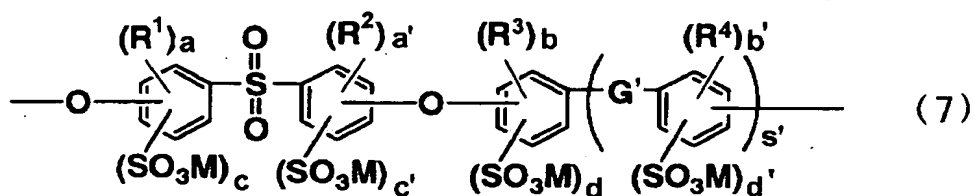
[22] 前記(α1)のスルホン酸基を有するケトン系芳香族低分子化合物が、スルホン化ナフトキノン、スルホン化アントラキノン、スルホン化ジベンゾイルベンゼンおよびそれらのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種のケトン系芳香族低分子化合物であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[15]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0036】

[23] 前記(β1)が、前記一般式(1)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族重合体、前記一般式(2)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリエーテルケトン系重合体、下記一般式(7)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリスルホン系重合体、前記一般式(3)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリアミド、前記一般式(4)において $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリイミド、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリアミドイミド、前記一般式(6)において $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリベンゾアゾールから選ばれた少なくとも1種の重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[15]～[22]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0037】

【化 28】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、M、 G' 、 s' 、 a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 、 c' 、 d および d' は、前記一般式(1)と同じ意味を持つ。)

【0038】

〔24〕 前記(β1)の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはこれらの芳香環がメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基などの二価の基に結合した炭素数8～40の芳香族化合物に少なくとも2個以上のアルキル基が結合した化合物であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は〔15〕～〔21〕に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0039】

〔25〕 前記(α)の重合体と(β)の重合体が、重量で10～90:90～10の割合で含まれるプロトン酸基含有架橋性樹脂は〔5〕に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0040】

〔26〕 (α2)カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β2)スルホン酸基を有する芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基含有芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、(α2)および(β2)の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなるプロトン酸基含有架橋性樹脂は〔5〕に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0041】

〔27〕 前記(β2)が、前記一般式(1)において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a +$

$a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化芳香族重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は [26] に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0042】

[28] スルホン化芳香族重合体が、前記一般式 (2) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリエーテルケトン系重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は [27] に記載のプロトン酸基含有橋性樹脂の好ましい態様である。

【0043】

[29] スルホン化芳香族重合体が、前記一般式 (7) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリスルホン系重合体であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は [27] に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0044】

[30] スルホン化芳香族重合体が、前記一般式 (3) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は [27] に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0045】

[31] 前記 (β2) が、前記一般式 (4) において $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $e + e' + p + p'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $f + f'$ が 1 以上の数である繰り返

し構造単位とを含むスルホン化ポリイミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[26]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0046】

[32] 前記(β2)が、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $g + g' + h + h'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $j + j'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドイミドであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[26]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0047】

[33] 前記(β2)が、前記一般式(6)において $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $n + n' + y + y'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリベンゾアゾールであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[26]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0048】

[34] 前記(β)の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびスルホン酸基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはこれらの芳香環がメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基などの二価の基に結合した炭素数8～40の芳香族化合物に少なくとも2個以上のアルキル基と少なくとも1個以上のスルホン酸基が結合した化合物であるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[26]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。

【0049】

[35] 前記(α2)が、前記一般式(1)において a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 、 c' 、 d および d' がともに0であり、かつ G または G' のいずれかが $C=O$ である繰り返し構造単位を有する芳香族重合体、前記一般式(2)において a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 、 c' 、 d および d' がともに0である繰り返し構造単位を

有するポリエーテルケトン系重合体、前記一般式(3)においてa、a'、b、b'、c、c'、dおよびd'がともに0であり、かつGまたはG'のいずれかがC=Oである繰り返し構造単位を有するポリアミド、前記一般式(4)においてe、e'、p、p'、fおよびf'がともに0でありAr¹およびYのいずれかがC=Oを含む繰り返し単位を有するポリイミド、前記一般式(5)においてg、g'、h、h'、jおよびj'がともに0であり、かつDおよびD'のいずれかがC=Oである繰り返し構造単位を有するポリアミドイミド、および前記一般式(6)においてm、m'、r、r'、n、n'、yおよびy'がともに0であり、かつAr²およびQのいずれかがC=Oを含む繰り返し構造単位を有するポリベンゾアゾールから選ばれた少なくとも1種の重合体であることを特徴とする[26]～[34]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂。

【0050】

[36] 前記(α2)が、ナフトキノン、アントラキノン、スルホン化ナフトキノン、スルホン化アントラキノンおよびそれらのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種のケトン系芳香族低分子化合物でであるプロトン酸基含有架橋性樹脂は[26]～[33]に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様である。。

【0051】

[37] 前記[1]～[36]のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂を光架橋して得られる光架橋物。

【0052】

[38] 前記[1]～[37]のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂またはその光架橋物から得られる燃料電池用イオン伝導性高分子膜。

【0053】

[39] イオン交換基当量が1000g/mol以下かつメタノール溶解性が15%未満である燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、[38]に記載の燃料電池用イオン伝導性高分子膜の好ましい態様である。

【0054】

[40] また、本発明は、[37]または[38]に記載の燃料電池用イオン

伝導性高分子膜を用いて得られる燃料電池を提供する。

【 0 0 5 5 】

本発明に係るイオン導電性高分子膜は、高いイオン伝導性を有し、かつ耐水性、耐溶剤性、耐熱性に優れている。

特に、本発明に係るイオン導電性高分子膜を用いて燃料電池を形成すると、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

【発明の実施の具体的形態】

本発明は、架橋基およびプロトン酸基を有し、光、熱または電子線により架橋できるプロトン酸基含有架橋性樹脂、その架橋物およびその架橋性樹脂またはその架橋物から得られる燃料電池用イオン伝導性高分子膜、並びに燃料電池用イオン伝導性高分子膜を用いて得られる燃料電池を提供するものである。

【 0 0 5 7 】

本発明の分子内に架橋基およびプロトン酸基を有するプロトン酸基含有架橋性樹脂は、光、熱または電子線により架橋できる架橋性樹脂であって、中でも光によって架橋できる架橋性樹脂をより好ましいものとして挙げることができる。

光によって架橋できる架橋基の好ましいものとしては、カルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基がある。

なお、本発明において称する「樹脂」には、一般の樹脂の他に、二種以上の重合体または重合体と低分子化合物の組成物である樹脂組成物が含まれる。

【 0 0 5 8 】

プロトン酸基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基などを挙げるができる。中でもスルホン酸基が特に好ましい。

【 0 0 5 9 】

以下代表例としてプロトン酸基としてスルホン酸基を含有する光架橋性樹脂について詳細に説明する。

【 0 0 6 0 】

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい態様の一つとして、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基および

スルホン酸基とを有する重合体を含むプロトン酸基含有架橋性樹脂を挙げることができる。

【0061】

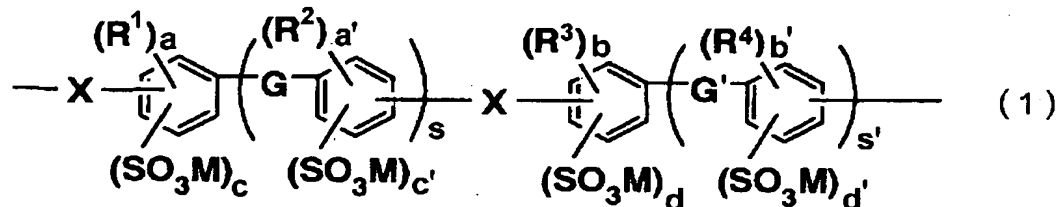
本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい他の態様の一つとして、(α)カルボニル基を有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β)芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とからなり、(α)および(β)の少なくとも一方がスルホン酸基を含有し、(α)および(β)の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなるプロトン酸基含有架橋性樹脂を挙げることができる

【0062】

本発明において使用することができる重合体の具体的例として、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げることができる。

【0063】

【化29】



【0064】

式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、Mは水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{CONH}-$ あるいは $-\text{NHCO}-$ であり、GおよびG'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。

【0065】

a、a'、bおよびb'はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、c、c'、dおよびd'はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、sおよびs'はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。

【0066】

$R^1 \sim R^4$ で表される炭素数 1～10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基などが挙げられる。

【0067】

本発明における一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する芳香族重合体のより具体的な例としては、 $-X-$ が $-O-$ 、 $-G-$ が $-CO-$ かつ s が 1 であるポリエーテルケトン系重合体、 $-X-$ が $-CONH-$ あるいは $-NHCO-$ であるポリアミド系重合体、 $-X-$ が $-O-$ 、 $-G-$ が $-SO_2-$ かつ s が 1 であるポリエーテルスルホン系重合体、 $-X-$ が $-O-$ であるポリフェニレンオキシド系重合体、 $-X-$ が $-S-$ であるポリスルフィド系重合体またはこれらのスルホン化重合体が挙げられる。

【0068】

一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体が、カルボニル基を有する重合体であるためには、繰り返し構造単位における G または G' が $C=O$ であることが好ましい。

【0069】

また、前記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体が、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基を有する重合体であるためには、 $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位を含んでいる必要があるし、スルホン酸基と炭素原子数 1～10 のアルキル基を有する重合体であるためには、 $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含んでいる必要がある。前記一般式 (1) において a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 、 c' 、 d 、 d' 、 G および G' は、本発明の説明に応じて適宜選択される。

【0070】

本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例として、前記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体であって、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c'$

+ d + d' が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含み、かつ少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が C=O である芳香族重合体を挙げることができる。

【0071】

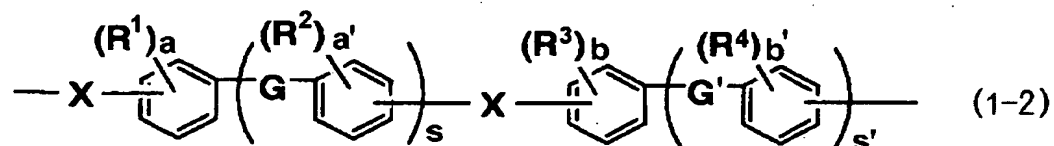
すなわち、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (1-1)、 $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数で $c + c' + d + d'$ が 0 である下記一般式 (1-2) で表される繰り返し構造単位および $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数で $a + a' + b + b'$ が 0 である下記一般式 (1-3) で表される繰り返し構造単位から選ばれた繰り返し構造単位を含む重合体であって、分子全体として $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数であることを満す重合体であればよい。

【0072】

特に好ましい芳香族重合体は、前記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位であって、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数であり、かつ G または G' が C=O である繰り返し構造単位を含む重合体である。

【0073】

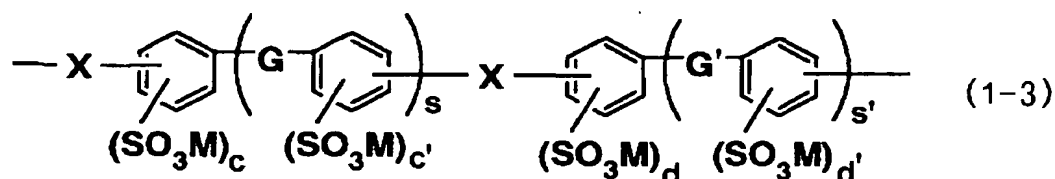
【化 30】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、G、G'、X、s および s' は、前記と同じ意味を持ち、 $a + a' + b + b'$ は 1 以上の数である。)

【0074】

【化 31】



(式中、G、G'、X、M、s および s' は、前記と同じ意味を持ち、 $c + c' + d + d'$ は 1 以上の数である。)

【0075】

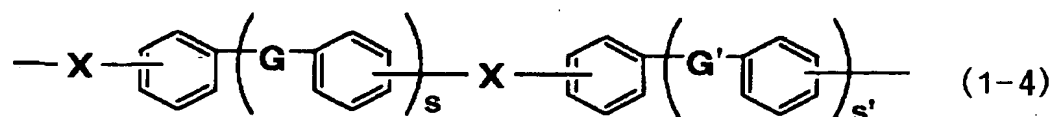
なお、本発明において一般式中の記号が前記と同じ意味を持つとは、前記と同じ定義が適用されることをいい、異なった一般式で同じ記号が使用されている場合、その記号はお互いに独立しており、それが表すものは同一であってもよいし、異なってもよい。

【0076】

また、重合体には、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 0 である芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基を持たない下記一般式 (1-4) で表される繰り返し構造単位が含まれていてもよい。その場合、下記一般式 (1-4) で表される繰り返し構造単位は、重合体の全繰り返し構造単位の 80 モル% 以下であることが好ましい。

【0077】

【化 32】



(式中、G、G'、X、s および s' は、前記と同じ意味を持つ。)

【0078】

前記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位であって、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (1-1) と、繰り返し構造単位を含む重合体分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体を構成する前記一般式 (1-2) で表される繰り返し構造単位を含み、少なくとも一方の繰り返し構造単位の G または G' が $\text{C}=\text{O}$ である芳香族重合体は、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。この場合、繰り返し構造

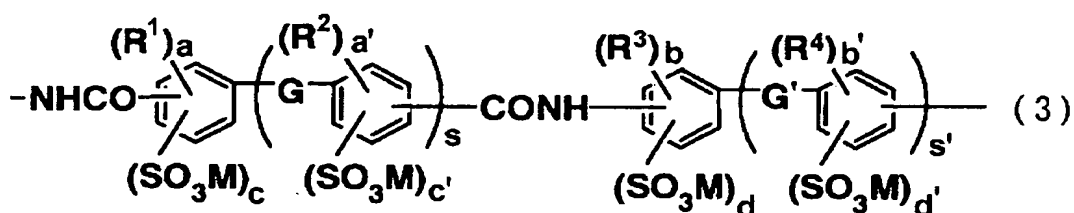
単位(1-1)と繰り返し構造単位(1-2)のモル比は、20～90：80～10であることが好ましい。

【0079】

前記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体の好ましい態様として、Xが $-\text{CONH}-$ あるいは $-\text{NHCO}-$ である下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位を含むポリアミドを挙げることができる。

【0080】

【化33】



【0081】

式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、Mは水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、GおよびG'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。

【0082】

a、a'、bおよびb'はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、c、c'、dおよびd'はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、sおよびs'はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。

【0083】

芳香族ポリアミドは、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドを公知の方法で重縮合することにより得ることができる。

【0084】

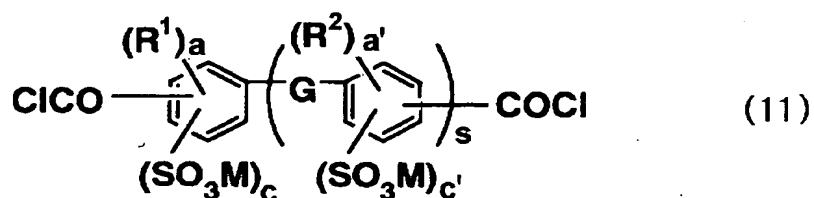
公知の重縮合方法としては、例えば、新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)、155～159頁〔共立出版(1996年)〕に記載の方法などが挙げられる。

【0085】

重縮合させるする芳香族ジカルボン酸クロリドと芳香族ジアミンとして、例えば下記一般式(11)の芳香族ジカルボン酸クロリドおよび下記一般式(12)の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0086】

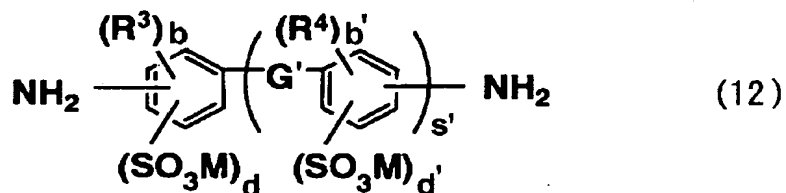
【化34】



(R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素原子数1~10のアルキル基を表し、 a および a' はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、 c および c' はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、 M および s は前記と同じ意味を持つ)

【0087】

【化35】



(R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素原子数1~10のアルキル基を表し、 b および b' はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、 d および d' はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、 M および s' は前記と同じ意味を持つ)

【0088】

芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有するポリアミドは、いずれかまたは両方がアルキル基を有する芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドを重縮合することにより得ることができる。

【0089】

スルホン酸基と芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有するポリアミドは、スルホン酸基を有する芳香族ジアミン化合物とアルキル基を有する芳香族ジカルボン酸クロリドまたはアルキル基とスルホン酸基を有する芳香族

族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドを公知の方法で重縮合することにより得ることができる。重縮合の際に、アルキル基もスルホン酸基も持たない芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドを共存させてもよい。

【0090】

アルキル鎖を有する芳香族ジアミンとしては2-メチル-1, 4-ジアミノベンゼン、2, 5-ジメチル-1, 4-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどが挙げられる。

【0091】

芳香族ジアミンとしては1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

アルキル鎖を有しない芳香族ジカルボン酸クロリドとしてはスルホン化ポリアミドと同じ酸クロリドが使用できる。

【0092】

アルキル鎖を有する芳香族ジカルボン酸クロリドとしては2-メチル-1, 4-ベンゼンジカルボン酸クロリド、5-メチル-1, 3-ベンゼンジカルボン酸クロリド、2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゼンジカルボン酸クロリド、4, 6-ジメチル-1, 3-ベンゼンジカルボン酸クロリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリド、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリドなどが挙げられる。

【0093】

重縮合に使用できるスルホン酸基を有する芳香族ジアミンとしては2, 5-ジ

アミノベンゼンスルホン酸、2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸、3, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸、2, 5-ジアミノベンゼン-1, 4-ジスルホン酸、4, 6-ジアミノベンゼン-1, 3-ジスルホン酸、4, 4'-ジアミノ-2-ビフェニルスルホン酸、4, 4'-ジアミノ-3-ビフェニルスルホン酸、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸、2, 2'-チオビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 2'-スルホンビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 2'-オキシビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 2'-メチレンビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 2'-イソプロピリデンビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 2'-カルボニルビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、3, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、2, 5-ジアミノベンゼン-1, 4-ジスルホン酸ナトリウム、4, 6-ジアミノベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジアミノ-2-ビフェニルスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジアミノ-3-ビフェニルスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム、2, 2'-チオビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 2'-スルホンビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 2'-エーテルビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 2'-メチレンビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 2'-イソプロピリデンビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 2'-カルボニルビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸カリウム、2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸カリウム、3, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸カリウム、2, 5-ジアミノベンゼン-1, 4-ジスルホン酸カリウム、4, 6-ジアミノベンゼン-1, 3-ジスルホン酸カリウム、4, 4'-ジアミノ-2-ビフェニルスルホン酸カリウム、4, 4'-ジアミノ-3-ビフェニルスルホン酸カリウム、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸カリウム、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ビフェニル

ジスルホン酸 カリウム、2, 2'-チオビス (5-アミノベンゼンスルホン酸 カリウム)、2, 2'-スルホンビス (5-アミノベンゼンスルホン酸カリウム)、2, 2'-オキシビス (5-アミノベンゼンスルホン酸カリウム)、2, 2'-メチレンビス (5-アミノベンゼンスルホン酸カリウム)、2, 2'-イソプロピリデンビス (5-アミノベンゼンスルホン酸カリウム)、2, 2'-カルボニルビス (5-アミノベンゼンスルホン酸カリウム) などが挙げられる。

【0094】

重縮合に使用できるスルホン酸基とアルキル基を有する芳香族ジアミンとしては4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸、5, 5'-ジアミノ-6, 6'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸、3, 5'-ジアミノ-4-メチルベンゼンスルホン酸、3, 5'-ジアミノ-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸) メタン、2, 2'-ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸) プロパン、ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸) スルホン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム、5, 5'-ジアミノ-6, 6'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム、ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) メタン、2, 2'-ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) プロパン、ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸カリウム、5, 5'-ジアミノ-6, 6'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸カリウム、ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸カリウム) メタン、2, 2'-ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸カリウム) プロパン、ビス (4-アミノ-5-メチル-2-ベンゼンスルホン酸カリウム) スルホンなどが挙げられる。

【0095】

一般式 (3) においてGおよびG'の少なくとも一方が-CO-である繰り返し構造単位内にカルボニル基、アルキル基およびスルホン酸基を有するポリアミ

ドは、分子内にアルキル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンと分子内にカルボニル基を有する芳香族ジカルボン酸クロリドとの組み合わせ、または分子内にカルボニル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンと分子内にアルキル基を有する芳香族ジカルボン酸クロリドとの組み合わせを有機溶媒中公知の方法で重縮合することにより得ることができる。公知の重縮合方法としては、例えば、新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)、69～70頁〔共立出版(1996年)〕に記載の低温縮合法などが挙げられる。

【0096】

本発明において使用される芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドのモル比は、芳香族ジアミン1.0モル当りに対し、芳香族ジカルボン酸クロリド0.9乃至1.1モルが望ましい。

【0097】

これらの芳香族ジアミンおよび芳香族ジカルボン酸クロリドを、有機溶媒中で重縮合させて光架橋性スルホン化ポリアミドとし、重合体を単離後溶媒に溶かし、基板上に塗布し、加熱により乾燥、更に光照射により架橋させることにより燃料電池用イオン伝導性高分子膜を得ることができる。

【0098】

芳香族ジアミンとジカルボン酸クロリドとからポリアミドを合成する方法について説明する。反応容器に芳香族ジアミン、ジカルボン酸クロリド、溶媒を仕込み所定時間、所定温度で攪拌する。得られた重合体溶液を濾過して副生物を除去し、溶液を貧溶媒に投入または溶媒を除去することにより光架橋性スルホン化ポリアミドが得られる。

【0099】

芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドの重縮合においては脱HCl剤および金属塩またはアミン塩を併用することが望ましい。使用できる脱HCl剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルア

ニリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、キノリン、イソキノリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酸化カルシウム、酸化リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等が挙げられる。使用量は芳香族ジカルボン酸クロリド1モル当り脱HC1剤0.2~100モル、好ましくは0.5~10モルである。

【0100】

使用できる金属塩としては弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウム、弗化ナトリウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、弗化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、沃化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、弗化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、沃化カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウムなどのアルカリ金属塩や弗化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化ナトリウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、弗化ナトリウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩が挙げられる。アミン塩としてはトリメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン臭酸塩、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン臭酸塩、トリプロピルアミン塩酸塩、トリプロピルアミン臭酸塩、トリブチルアミン塩酸塩、トリブチルアミン臭酸塩などが挙げられる。使用量は芳香族ジカルボン酸クロリド1モル当りアルカリ金属塩またはアミン塩0.2~100モル、好ましくは0.5~10モルである。

【0101】

また反応に使用できる溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルメ

トキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2,4-ールチジン、2,6-ールチジン、キノリン、イソキノリン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、アニソール、フェネトール、ベンジルエーテル、フェニルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、o-クロロフェノール、p-クロロフェノール等が挙げられる。また、これらの溶媒は、反応原料モノマーの種類および重合手法により、単独または2種以上混合して使用しても差し支えない。

【0102】

反応温度は0~200℃、通常は0~60℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。反応時間は、使用する芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸クロリド、溶剤の種類および反応温度により異なるが、通常4~72時間である。

【0103】

得られた重合体溶液は、濾過後そのまま基板に塗布および乾燥して塗膜を形成させることができるが、一旦、貧溶媒に排出して重合体を取り出した後、乾燥して重合体粉とし、あらためて同一あるいは他の溶媒に溶解して、塗布および乾燥を行い塗膜を形成してもかまわない。

【0104】

スルホン化ポリアミドの分子量に特に制限はないが、対数粘度 η は 0.3 ~ 4 dl/g、好ましくは 0.3 から 3.0 dl/g であるものがキャスト膜を形成するのに好ましい。

【0105】

前記一般式 (3) で表された繰り返し構造単位を含むポリアミドが、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位であるか、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含む繰り返し構造単位であって、少なくとも一つの繰り返し構造単位において G または G' が C=O であるスルホン化ポリアミドは、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

【0106】

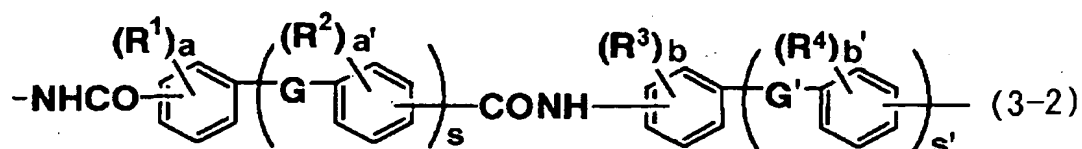
本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例として、前記一般式 (3) で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体であって、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (3-1) を含むスルホン化アミドを挙げることができる。

【0107】

前記一般式 (3) で表される繰り返し構造単位を含む、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有するスルホン化ポリアミドは、その方法に応じて $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (3-1)、 $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数で c, c', d および d' がともに 0 である下記一般式 (3-2) で表される繰り返し構造単位、 $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数で a, a', b および b' がともに 0 である下記一般式 (3-3) で表される繰り返し構造単位および a, a', b, b', c, c', d および d' がともに 0 である繰り返し構造単位 (3-4) から選ばれた繰り返し構造単位を適宜含むことができる。

【0108】

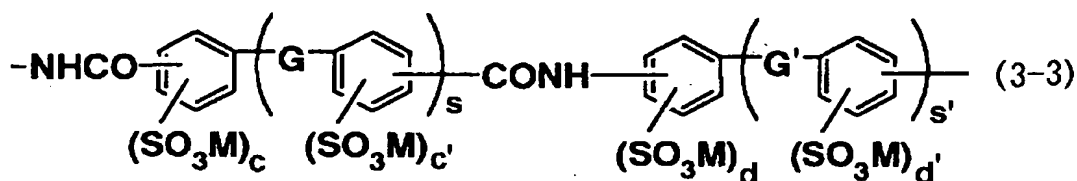
【化36】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 G 、 G' 、 s 、 s' 、 a 、 a' 、 b および b' は、前記と同じ意味を持ち、 $a + a' + b + b'$ は1以上の数である。)

【0109】

【化37】



(式中、 G 、 G' 、 M 、 s 、 s' 、 c 、 c' 、 d および d' は前記と同じ意味を持ち、 $c + c' + d + d'$ は1以上の数である。)

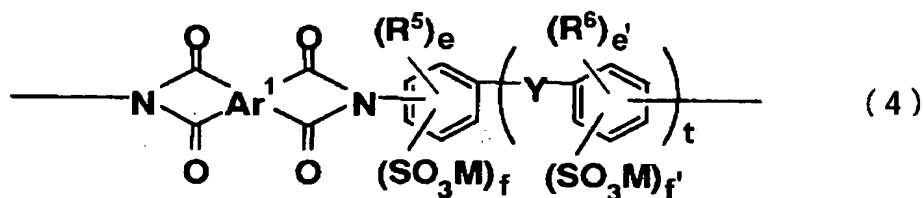
【0110】

前記一般式(3)で表される繰り返し構造単位であって、 $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(3-1)と、 $a + a' + b + b'$ が1以上の数で、 c 、 c' 、 d 及び d' が0である前記一般式(3-2)で表される繰り返し構造単位からなり、少なくともいずれかの繰り返し構造単位にカルボニル基を含むスルホン化ポリアミドは、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。この場合、繰り返し構造単位(3-1)と繰り返し構造単位(3-2)のモル比は、20~90モル%：80~10モル%であることが好ましい。

【0111】

本発明の重合体として使用できる好ましい重合体の他の例として、下記一般式(4)で表される繰り返し構造単位を含むポリイミドを挙げることができる。

【化 3 8】



【0112】

式中、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、M は水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、Y は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。

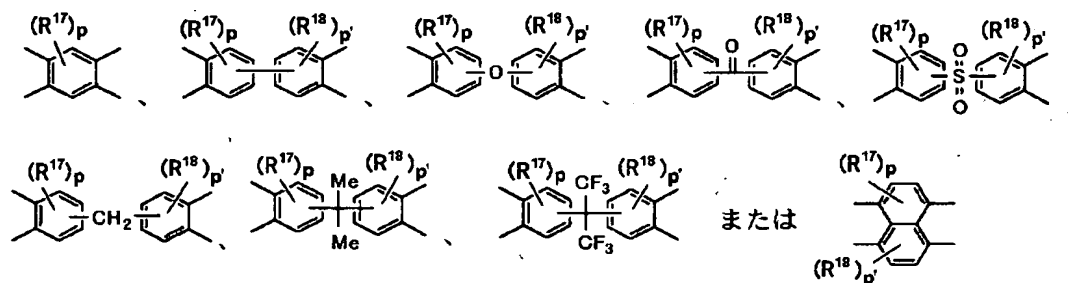
【0113】

f および f' はそれぞれ 0 または 2 以下の正の整数であり、e および e' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数であり、t は 0 または 2 以下の正の整数である。

【0114】

Ar¹ は、

【化 3 9】



(R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立に炭素原子数 1～10 のアルキル基を表し、M は前記と同様であり、p および p' はそれぞれ 0 または 4 以下の正の整数である) を表す。

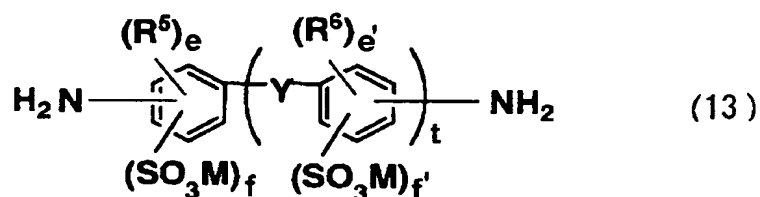
【0115】

前記一般式 (4) で表される繰り返し構造単位を含むポリイミドは、芳香族ジ

アミンとテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中で重縮合して前駆体のポリアミド酸とした後、熱イミド化または化学イミド化することにより得ることができる。芳香族ジアミンの例としては、下記一般式(13)で表される芳香族ジアミンを、またテトラカルボン酸二無水物としては下記一般式(14)で表されるテトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

【0116】

【化40】



(式中、 R^5 、 R^6 、 M および t は前記と同じ意味を持ち、 e 、 e' 、 f および f' は、0または4以下の正の整数を表す。)

【0117】

【化41】



(式中、 Ar^1 は前記と同じ意味を持つ。)

【0118】

分子内にアルキル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンとしては、前記の芳香族ポリアミドと同じ化合物が挙げられる。

【0119】

分子内にカルボニル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンとしては、具体的には2, 2'-カルボニルビス(5-アミノベンゼンスルホン酸)、3, 3'-カルボニルビス(6-アミノベンゼンスルホン酸)、2, 2'-カルボニルビス(5-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、3, 3'-カルボニルビス(6-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 2'-カルボニルビス(5

ーアミノベンゼンスルホン酸カリウム)、3, 3'-カルボニルビス(6-アミノベンゼンスルホン酸カリウム)などが挙げられる。

【0120】

分子内にスルホン酸基を有する芳香族ジアミンとしては、前記の芳香族ポリアミドと同じ化合物が挙げられる。

【0121】

分子内にアルキル基を有する芳香族ジアミンとしては、前記の芳香族ポリアミドと同じ化合物が挙げられる。

【0122】

分子内にカルボニル基を有する芳香族ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、3, 5-ジアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0123】

一般の芳香族ジアミンとしては、前記の芳香族ポリアミドと同じ化合物が挙げられる。

【0124】

また、一般式(14)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、分子内にアルキル基を有するテトラカルボン酸二無水物、分子内にカルボニル基を有するテトラカルボン酸二無水物および一般のテトラカルボン酸二無水物がある。

【0125】

分子内にアルキル基を有するテトラカルボン酸二無水物としては具体的には3-メチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3-メチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 6-ジメチル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5, 5'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(5-メチル-3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(5-メチル-3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(5-メチル-3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(5-メチル-3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(5-メチル-3, 4-ジカルボキシフェニル)

プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(5-メチル-3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-テトラメチル-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0126】

分子内にカルボニル基を有するテトラカルボン酸二無水物としては、具体的には、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0127】

一般のテトラカルボン酸二無水物としては、具体的にはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0128】

前記一般式(4)で表される繰り返し単位からなる光架橋性スルホン化ポリイミドは、

(i) 分子内にスルホン酸基を有する芳香族ジアミンおよび分子内にアルキル基を有する芳香族ジアミンと分子内にカルボニル基を有するテトラカルボン酸二無水物、

(ii) 分子内にスルホン酸基を有する芳香族ジアミンおよび分子内にカルボニル基を有する芳香族ジアミンと分子内にアルキル基を有するテトラカルボン酸二無水物、

(iii) 分子内にアルキル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンおよび分子内にカルボニル基を有する芳香族ジアミンと一般のテトラカルボン酸二無水

物および

(iv) スルホン酸基を有する芳香族ジアミンと分子内にアルキル基を有するテトラカルボン酸二無水物および分子内にカルボニル基を有するテトラカルボン酸無水物

から選ばれた組み合わせからなる芳香族ジアミンとテトラカルボン酸無水物を有機溶媒中で重縮合して前駆体のポリアミド酸とした後、公知の方法で熱イミド化または化学イミド化することにより得ることができる。

【0129】

イミド化する公知の方法としては、例えば、新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)、155～159頁〔共立出版(1996年)〕に記載の方法などが挙げられる。

【0130】

本発明において使用される芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物のモル比は、芳香族ジアミン合計量1モル当り、テトラカルボン酸二無水物合計量は0.9～1.1モルが望ましい。

【0131】

また、分子量調整または熱劣化防止のためにジカルボン無水物を末端封止剤として使用してもよい。使用できるジカルボン酸無水物としてはフタル酸無水物、4-フェニルフタル酸無水物、4-フェニルカルボニルフタル酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物などが挙げられる。末端封止剤としてジカルボン酸無水物を使用する場合、その量は芳香族ジアミン1モルに対し、0.001～0.1モル、好ましくは0.01～0.05モルである。

【0132】

前駆体のポリアミド酸合成に使用できる有機溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}エーテル、テトラヒドロフラ

ン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-クロロフェノール、アニソールなどが挙げられる。また、これらの有機溶剤は単独でも或いは2種以上を混合して用いても差し支えない。溶媒は、ポリアミド酸の濃度が5～50wt%、好ましくは10～40wt%になるように使用するのが望ましい。

【0133】

ポリアミド酸の合成温度は0～250℃、通常は0～60℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。反応雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンを用いることができるが、特に不活性気体である窒素やアルゴンが好ましい。反応時間は、使用する芳香族ジアミン、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸無水物、溶剤の種類および反応温度により異なるが、通常4～72時間である。

【0134】

前駆体であるポリアミド酸はその溶液を基板上に塗布し、加熱により乾燥および熱イミド化させ、更に光照射により架橋させることによって燃料電池用イオン伝導性高分子膜とすることが好ましい。溶媒に可溶なポリイミドであれば、ポリアミド酸前駆体を公知の方法で化学イミド化または熱イミド化させた後ポリイミドを単離し溶媒に溶かしてキャスト膜作成を行ってもかまわない。化学イミド化には、例えば一般的な無水酢酸とピリジンまたは無水酢酸とトリエチルアミンの組み合わせのイミド化剤が使用できる。

【0135】

光架橋性スルホン化ポリイミドの分子量に特に制限はないが、前駆体のポリアミド酸の状態で対数粘度 η は0.1から5.0dl/g（ジメチルアセトアミド中、濃度0.5g/dl、35℃で測定）、好ましくは0.2から4.0dl/g、さらに好ましくは0.3から3.0dl/gの範囲である。対数粘度が低過ぎると分子量が低くなり過ぎることからイミド化後の膜の機械特性が低下し、対数粘度が高過ぎると重合体を溶媒に溶解して得られる溶液粘度が高くなり、溶液の濃度を下げて塗布しなければならないため、厚膜を得ることが困難になるおそ

れがある。

【0136】

前記一般式(4)で表される繰り返し構造単位を有し、 $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位であるか、または $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $f + f'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含む繰り返し構造単位であって、少なくとも一つの繰り返し構造単位においてYがC=OかAr¹にC=Oを含むスルホン化ポリイミドは、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

【0137】

本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例として、前記一般式(4)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族ポリイミドであって、 $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(4-1)を含むスルホン化ポリイミドを挙げることができる。

【0138】

前記一般式(4)で表される繰り返し構造単位を含む、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびスルホン酸基とを有するスルホン化イミドは、その方法に応じて $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(4-1)、 $e + e' + p + p'$ が1以上の数で $f + f'$ が0である下記一般式(4-2)で表される繰り返し構造単位、 e 、 e' 、 p および p' がともに0であり、 $f + f'$ が1以上の数である下記一般式(4-3)で表される繰り返し構造単位および e 、 e' 、 p 、 p' 、 f および f' がともに0である繰り返し構造単位(4-4)から選ばれた繰り返し構造単位を適宜含むことができる。

【0139】

【0142】

本発明の重合体として使用できる好ましい重合体の他の例として、下記一般式(5)で表される芳香族ポリアミドイミドを挙げることができる。

【 0 1 4 3 】

$$\text{---N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{(R}^7\text{)}_g \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \text{---} \left(\text{D} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_u \text{---CONH---} \begin{array}{c} \text{(R}^9\text{)}_h \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{(R}^{10}\text{)}_{h'} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \text{---} \left(\text{D}' \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_{u'} \text{---} \begin{array}{c} \text{(SO}_3\text{M)}_i \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{(SO}_3\text{M)}_{i'} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \quad (5)$$

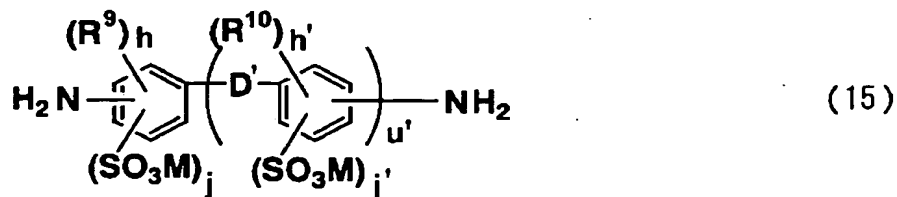
式中、DおよびD'はそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、Mは、水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表す。

j および j' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数であり、 g 、 g' 、 h および h' はそれぞれ独立に 0 または 4 以下の正の整数であり、 u および u' はそれぞれ独立に 0 または 2 以下の正の整数である。

前記一般式(5)で表される芳香族ポリアミドイミドは、芳香族ジアミンとトリカルボン酸無水物モノクロリドを有機溶媒中で重縮合しポリアミド酸前駆体とした後、熱イミド化または化学イミド化することにより得ることができる。例えば芳香族ジアミンとして下記一般式(15)で表される芳香族ジアミンを、トリカルボン酸無水物モノクロリドとして下記一般式(16)で表されるトリカルボン酸無水物モノクロリドを挙げることができる。

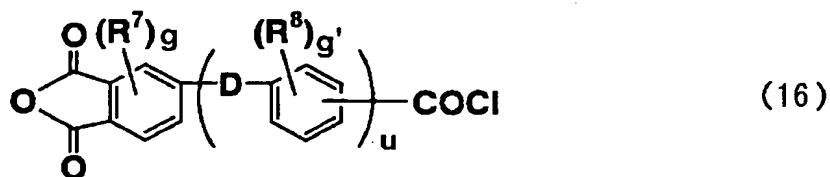
出証特 2 0 0 2 - 3 0 7 2 4 2 6

【化 4 6】



【0148】

【化 4 7】



【0149】

一般式（15）で表される芳香族ジアミンには、分子内にアルキル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミン、分子内にカルボニル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンおよび分子内にスルホン酸基を有する芳香族ジアミンがあり、一般の芳香族ジアミンも使用できる、それらは前記芳香族ポリイミドで挙げた芳香族ジアミンが使用できる。

【0150】

一般式（16）で表される無水トリメリット酸モノクロリドには、分子内にカルボニル基を有する無水トリメリット酸モノクロリド、分子内にアルキル基を有する無水トリメリット酸モノクロリドおよび一般の無水トリメリット酸モノクロリドがある。

【0151】

分子内にカルボニル基を有する無水トリメリット酸モノクロリドとしては、3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸モノクロリド無水物、3, 3', 4-ベンゾフェノントリカルボン酸モノクロリド無水物などが挙げられる。

【0152】

分子内にアルキル基を有する無水トリメリット酸モノクロリドとしては、3-メチル-1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノクロリド無水物、3-エチル

—1, 2, 4—ベンゼントリカルボン酸モノクロリド無水物、5—メチル—1, 2, 4—ベンゼントリカルボン酸モノクロリド無水物、3—メチル—3', 4, 4'—ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3, 5—ジメチル—3', 4, 4'—ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3, 5—ジメチル—3', 4, 4'—ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3—メチル—3', 4, 4'—ジフェニルメタントリカルボン酸クロリド無水物、3—メチル—3', 4, 4'—ジフェニルスルホントリカルボン酸クロリド無水物、3—メチル—3', 4, 4'—ジフェニルスルフィドトリカルボン酸クロリド無水物、3—メチル—3', 4, 4'—ジフェニルイソプロパントリカルボン酸クロリド無水物などが挙げられる。

【0153】

一般の無水トリメリット酸クロリドとしては、1, 2, 4—ベンゼントリメリット酸クロリド無水物、3', 4, 4'—ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3', 4, 4'—ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3', 4, 4'—ジフェニルメタントリカルボン酸クロリド無水物、3', 4, 4'—ジフェニルスルホントリカルボン酸クロリド無水物、3', 4, 4'—ジフェニルスルフィドトリカルボン酸クロリド無水物、3', 4, 4'—ジフェニルイソプロパントリカルボン酸クロリド無水物などが挙げられる。

【0154】

一般式(5)において、DおよびD'のいずれかが—CO—であり、 $g + g' + h + h'$ が1以上である繰り返し単位内にカルボニル基、アルキル基およびスルホン酸基を有する光架橋性スルホン化ポリアミドイミドは、分子内にアルキル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンと分子内にカルボニル基を有する無水トリメリット酸モノクロリド、または、分子内にカルボニル基およびスルホン酸基を有する芳香族ジアミンと分子内にアルキル基を有する無水トリメリット酸モノクロリド、の組み合わせを有機溶媒中で重縮合することにより得ることができる。

【0155】

本発明において使用される芳香族ジアミンと無水トリメリット酸モノクロリド

の仕込みモル比は、芳香族ジアミン1モル当り無水トリメリット酸モノクロリドは0.9乃至1.1モルが望ましい。

【0156】

芳香族ジアミンと無水トリメリット酸モノクロリドの重縮合反応において脱HCl剤を使用することが望ましい。使用できる脱HCl剤としては、前記芳香族ポリアミドと同じ脱HCl剤が使用できる。使用量は無水トリメリット酸モノクロリド1モル当り、脱HCl剤0.2～100モル、好ましくは0.5～10モルである。

【0157】

また反応に使用できる有機溶媒としては、前記ポリアミドと同じ有機溶媒が使用できる。また、これらの溶媒は、反応原料モノマーの種類および重合手法により、単独または2種以上を混合して使用しても差し支えない。溶媒は、ポリアミド酸の濃度が2～40wt%、望ましくは5～30wt%になるように使用することが好ましい。

【0158】

反応温度は、重合手法、溶媒の種類により異なるが、0～200℃、通常0～100℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。反応時間は、反応原料モノマーの種類、重合手法、溶媒の種類、脱HCl剤の種類、反応温度などにより異なるが、通常、10分～48時間で十分である。このような反応により光架橋性スルホン化ポリアミド酸前駆体を得られる。

【0159】

得られた光架橋性スルホン化ポリアミド酸前駆体溶液は、濾過などにより副生塩を除去した後、所定の濃度に濃縮または希釈する。さらに光架橋性スルホン化ポリイミドと同様に基板上に塗布し熱イミド化することにより光架橋性スルホン化ポリアミドイミド薄膜を得ることができる。溶媒に可溶なポリアミドイミドであれば、公知の方法で熱または化学イミド化した後、光架橋性スルホン化ポリアミドイミドを単離し、溶媒に溶かして基板上にキャストし光架橋させてもかまわない。

【0160】

光架橋性スルホン化ポリアミドイミドの分子量には特に制限はないが、対数粘度 η が前駆体のポリアミド酸の状態で 0.3 ~ 4.0 dl/g の範囲であるものが好ましい。

【0161】

前記一般式 (5) で表される繰り返し構造単位を有し、 $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $g + g' + h + h'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $j + j'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含み、少なくとも一つの繰り返し構造単位において D および D' のいずれかが C=O であるスルホン化ポリアミドイミドは、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

【0162】

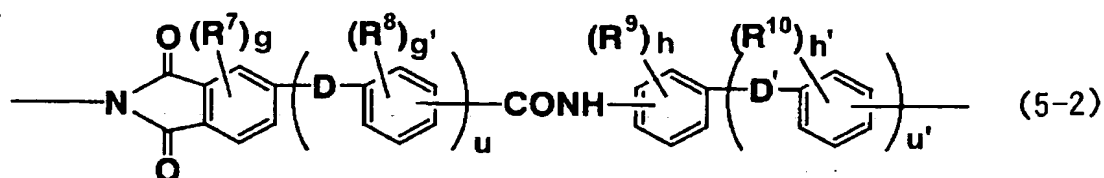
中でも、前記一般式 (5) で表される繰り返し構造単位であって $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族ポリアミドイミドは、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

【0163】

前記一般式 (5) で表される繰り返し構造単位を含む、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有するスルホン化ポリアミドイミドは、その方法に応じて $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (5-1)、 $g + g' + h + h'$ が 1 以上の数で j および j' がともに 0 である下記一般式 (5-2) で表される繰り返し構造単位、 $j + j'$ が 1 以上の数で $g + g' + h + h'$ が 0 である下記一般式 (5-3) で表される繰り返し構造単位および g 、 g' 、 h 、 h' 、 j および j' がともに 0 である繰り返し構造単位 (5-4) から選ばれた繰り返し構造単位を適宜含むことができる。

【0164】

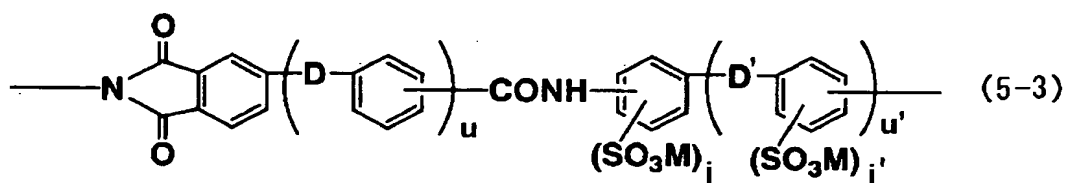
【化 48】



(式中 $R^7 \sim R^{10}$ 、D、D'、u、u'、g、g'、h および h' は前記と同じ意味を有し、 $g + g' + h + h'$ は 1 以上の数である。)

【0165】

【化 49】



(式中、D、D'、M、u、u'、j および j' は前記と同じ意味をもち、 $j + j'$ は 1 以上の数である。)

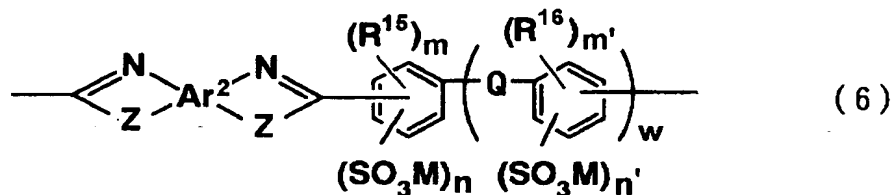
【0166】

前記一般式(5)で表される繰り返し構造単位であって、 $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位(5-1)と、前記一般式(5-2)で表される繰り返し構造単位とを含み、繰り返し構造単位内にカルボニル基を含むスルホン化ポリアミドイミドは、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1~10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。この場合、繰り返し構造単位(5-1)と繰り返し構造単位(5-2)のモル比は、20~90モル%：80~10モル%であることが好ましい。

【0167】

本発明の重合体として使用できる好ましい重合体の他の例として、下記一般式(6)で表されるスルホン化芳香族ポリベンゾアゾールを挙げることができる。

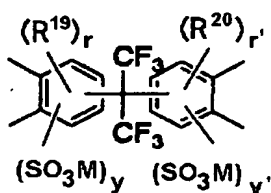
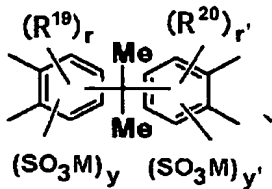
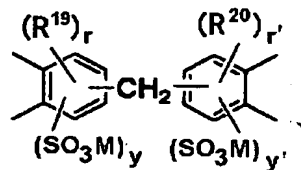
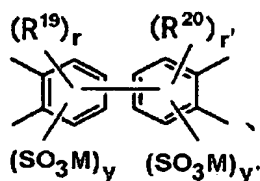
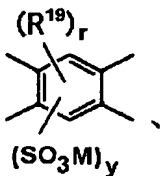
【化50】



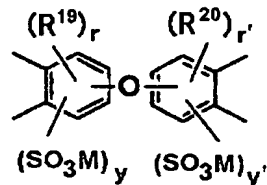
【0168】

式中、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、Zは ---NH--- または ---O--- を表し、Qは単結合、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ 、 $\text{---C(CF}_3)_2\text{---}$ 、 ---O--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ または ---CO--- を表し、Mは水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、nおよびn'はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数であり、mおよびm'はそれぞれ独立に0または4以下の正の整数であり、wは0または2以下の正の整数であり、 Ar^2 は

【化51】



または



(R^{19} および R^{20} はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、Mは前記と同様であり、rおよびr'はそれぞれ独立に0または4以下の正の整数であり、yおよびy'はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である)を表す。)

【0169】

本発明における前記一般式(6)で表される芳香環に直接結合した炭素原子数

1～10のアルキル基を有するポリベンゾアゾールは-Z-が-NH-であるポリベンゾイミダゾール類と、-Z-が-O-であるポリベンゾオキサゾール類に大別される。

【0170】

-Z-が-NH-である前記一般式(6)で表されるポリベンゾイミダゾール類は、芳香族テトラアミンと芳香族ジカルボン酸エステルを公知の方法で縮合させることにより得ることができる。公知の芳香族ジカルボン酸エステルと芳香族テトラアミンの重縮合方法としては、例えば、新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)、172～175頁〔共立出版(1996年)〕、実験化学講座28 高分子化学、326～332頁〔丸善株式会社(1992年)〕、新実験化学講座19 高分子化学(I)、137～138頁〔丸善株式会社(1978年)〕などに記載の方法が挙げられる。

【0171】

テトラアミン化合物としては1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、1,2,3,4-テトラアミノベンゼン、3,3',4,4'-テトラアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0172】

分子内にアルキル鎖を有する芳香族ジカルボン酸エステルとしては、2-メチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、5-メチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、5-エチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、5-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、5-ヘキシル-1,3-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、2,5-ジメチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、2,5-ジエチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、4,6-ジメチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、3,3'-ジメチル-5,5'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジ

フェニルエーテルジカルボン酸ジフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸ジフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸ジフェニルなどが挙げられる。

【0173】

分子内にカルボニル基を有する芳香族ジカルボン酸エステルとしては4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジフェニル、3, 3'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジフェニルなどが挙げられる。

【0174】

芳香族テトラアミンとしては1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0175】

また、スルホン酸基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有するスルホン化ポリベンゾイミダゾール類は、ポリベンゾイミダゾール類をスルホン化剤でスルホン化することによっても得ることができる。

【0176】

得られたポリベンゾイミダゾール共重合体をスルホン化する方法としては、例えば新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応III、1776～1782頁〔丸善株式会社（1978年）〕に記載された芳香族化合物のスルホン化方法などの公知の方法をとることができる。即ち重合体を濃硫酸中で一定時間攪拌（特開昭57-25328、特開平10-21943）することにより、あるいは重合体をそのままあるいは濃硫酸もしくは有機溶媒に溶解もしくは懸濁させてスルホン化剤と反応させることによりスルホン化することができる。

【0177】

スルホン化剤として使用できる化合物としては公知のスルホン化剤であるクロロスルホン酸（Journal of Applied Polymer Science, 70, 477 (1998)）、メチルスルホン酸（Macromolecules, 27, 6267 (1994)）、発煙硫酸（特表平11-

5 0 2 2 4 5)、三酸化硫黄(特開昭 6 3 - 2 9 1 9 2 0)などが挙げられる。

【0 1 7 8】

クロロスルホン酸、メチルスルホン酸、発煙硫酸などのスルホン化剤の使用割合はポリベンゾイミダゾール共重合体の繰り返し単位 1 モル当たりのモル比で 0.5 ~ 2.0 程度、より好ましくは 0.8 ~ 1.0 程度である。スルホン化温度は、スルホン化剤の種類、溶媒の有無、重合体の種類などにより異なるが、-10 ~ 150℃、より好ましくは 20 ~ 80℃である。反応時間はスルホン化剤の種類や温度により異なるが通常 0.5 ~ 2.4 時間である。

【0 1 7 9】

得られた光架橋性スルホン化ポリベンゾイミダゾールを光架橋性スルホン化アミドと同様に溶媒に溶かし基板上に塗布して乾燥させることにより薄膜を得ることができる。溶媒としては光架橋性スルホン化アミドで挙げた溶媒が使用できる。得られた光架橋性スルホン化ポリベンゾイミダゾール薄膜は前記スルホン化ポリイミド薄膜と同じ方法で光架橋させることができる。

【0 1 8 0】

ポリベンゾイミダゾール類の分子量には特に制限はないが、対数粘度 η が 0.3 から 4 d l / g の範囲内であるものが望ましい。

【0 1 8 1】

次に前記一般式(6)において Z が -O- である繰り返し構造単位を含むポリベンゾオキサゾールについて説明する。

【0 1 8 2】

本発明における、前記一般式(6)において Z が -O- である繰り返し構造単位を含むポリベンゾオキサゾールは、ジアミノジヒドロキシ化合物と、芳香族ジカルボン酸を、公知の方法で重縮合させて得られる光架橋性ポリベンゾオキサゾール共重合体を、スルホン化することにより製造することができる。

【0 1 8 3】

公知の重縮合方法としては、例えば、新高分子実験学 3 高分子の合成・反応(2)、177 ~ 183 頁〔共立出版(1996年)〕や、実験化学講座 2 8 高分子化学、332 ~ 338 頁〔丸善株式会社(1992年)〕に記載の方法な

どが挙げられる。スルホン化する方法としては、光架橋性スルホン化ポリベンゾイミダゾールと同様の方法を用いることができる。

【0184】

分子中にスルホン酸基と芳香環に単結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびカルボニル基を有する光架橋性スルホン化ポリベンゾオキサゾールは、ジアミノジヒドロキシ化合物と、アルキル基を有する芳香族ジカルボン酸および分子内にカルボニル基を有する芳香族ジカルボン酸を、重縮合させて得られる光架橋性ポリベンゾオキサゾール共重合体を、スルホン化することにより製造することができる。重縮合させし際に、アルキル基を持たない芳香族ジカルボン酸を存在させてもよい。

【0185】

また、分子内にベンゾオキサゾール基とベンゼン環に結合した2個以上のフッ素を有するジフルオロオキサゾール化合物とスルホン基およびアルキル基を有する芳香族ジオールを重縮合させることによっても製造することができる。

【0186】

ジアミノジヒドロキシ化合物としては2,5-ジアミノ-1,4-ジヒドロキシベンゼン、4,6-ジアミノ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルなどが挙げられる。

【0187】

アルキル鎖を有する芳香族ジカルボン酸としては2-メチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸、2-エチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸、5-メチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸、2,5-ジメチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸、2,5-ジエチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸、4,6-ジメチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

【0188】

ジフルオロオキサゾール化合物としては、ビス〔(4-フルオロフェニル)ベンゾオキサゾール-6-イル〕メタン、2, 2-ビス〔(4-フルオロフェニル)ベンゾオキサゾール-6-イル〕プロパン、2, 2-ビス〔(4-フルオロフェニル)ベンゾオキサゾール-6-イル〕ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0189】

アルキル鎖を有する芳香族ジオール化合物としては2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-イソプロピルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-オクチルヒドロキノン、2, 3-ジメチルヒドロキノン、2, 3-ジエチルヒドロキノン、2, 3-ジイソプロピルヒドロキノン、2, 3-ジtert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジメチルヒドロキノン、2, 5-ジエチルヒドロキノン、2, 5-ジイソプロピルヒドロキノン、2, 5-ジtert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジメチルヒドロキノン、2, 6-ジエチルヒドロキノン、2, 6-ジイソプロピルヒドロキノン、2, 6-ジtert-ブチルヒドロキノン、2, 3, 5-トリメチルヒドロキノン、2, 3, 5-トリエチルヒドロキノン、2, 3, 5-トリイソプロピルヒドロキノン、2, 3, 5-トリtert-ブチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラエチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトライソプロピルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラtert-ブチルヒドロキノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジtert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラtert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメ

タン、3, 3' - ジー t - ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、
 3, 3' , 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン
 、3, 3' , 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタ
 ン、3, 3' , 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェ
 ニルメタン、3, 3' , 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' - ジヒドロ
 キシジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニ
 ルエーテル、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル
 、3, 3' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3
 , 3' - ジー t - ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3
 ' , 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3
 , 3' , 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル
 、3, 3' , 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニ
 ルエーテル、3, 3' , 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' - ジヒドロ
 キシジフェニルエーテル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェ
 ニルスルフィド、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスル
 フィド、3, 3' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフ
 イド、3, 3' - ジー t - ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィ
 ド、3, 3' , 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルス
 ルフィド、3, 3' , 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェ
 ニルスルフィド、3, 3' , 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジヒド
 ロキシジフェニルスルフィド、3, 3' , 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4
 , 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3' - ジメチル - 4, 4' -
 ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジヒドロキ
 シジフェニルスルホン、3, 3' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシジ
 フェニルスルホン、3, 3' - ジー t - ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェ
 ニルスルホン、3, 3' , 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジ
 フェニルスルホン、3, 3' , 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキ
 シジフェニルスルホン、3, 3' , 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' -
 ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' , 5, 5' - テトラ - t - ブチル

-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α , α' -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。

【0190】

ポリベンゾオキサゾール類の分子量には特に制限はないが、対数粘度 η が 0.3 から 4 dl/g の範囲内であるものが望ましい。

【0191】

前記一般式 (6) で表される繰り返し構造単位を有し、 $m+m'+r+r'$ および $n+n'+y+y'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位であるか、または $m+m'+r+r'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $n+n'+y+y'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含む繰り返し構造単位であって、少なくとも一つの繰り返し構造単位において $A r^2$ および Q のいずれかが $C=O$ を含むスルホン化ポリベンゾアゾールは、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびプロトン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

【0192】

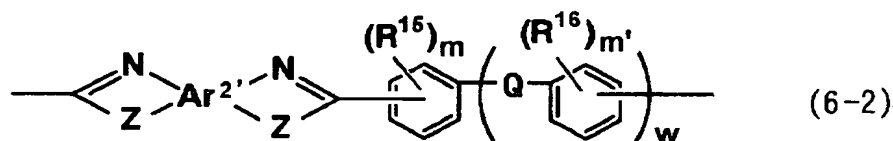
中でも、前記一般式 (6) で表される繰り返し構造単位であって $m+m'+r+r'$ および $n+n'+y+y'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族ポリベンゾアゾールは、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

【0193】

前記一般式 (6) で表される繰り返し構造単位を含む、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1～10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有するスルホン化ポリベンゾアゾールは、その方法に応じて $m+m'+r+r'$ および $n+n'+y+y'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (6-1)、 $g+g'+h+h'$ が 1 以上の数でおよび n, n', y および y' がともに 0 である下記一般式 (6-2) で表される繰り返し構造単位、 $n+n'+y+y'$ が 1 以上の数で $m+m'+r+r'$ が 0 である下記一般式 (6-3) で表される繰り返し構造単位および m, m', r, r', n, n', y および y' がともに 0 である下記一般式 (6-4) で表される繰り返し構造単位から選ばれた繰り返し構造単位を適宜含むことができる。

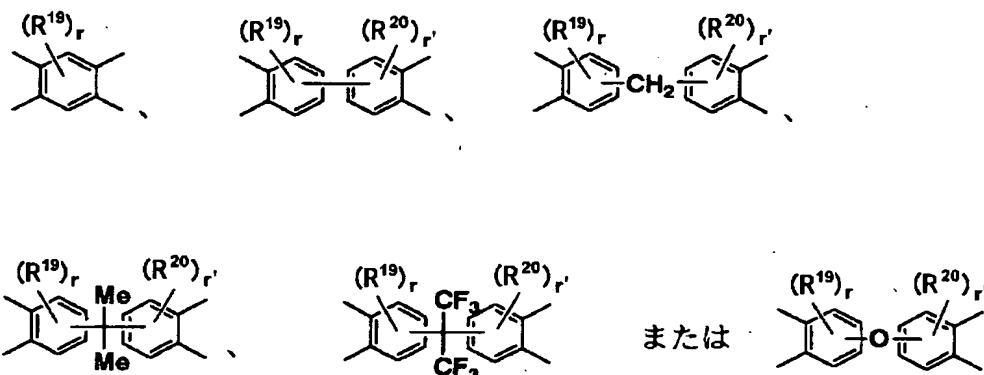
【0194】

【化52】



(R¹⁵、R¹⁶、w、Z、Qは、前記と同じ意味を持ち、Ar^{2'}は、

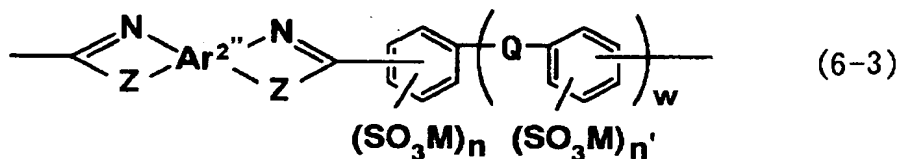
【化53】



を表し、R¹⁹およびR²⁰はそれぞれ独立に炭素原子数1～10のアルキル基を表し、m、m'、rおよびr'は0以上4以下の整数であり、m+m'+r+r'は1以上の数である。)

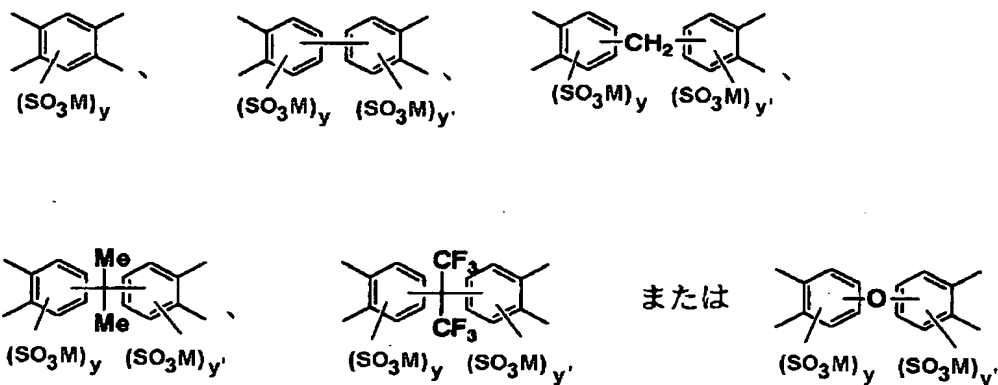
【0195】

【化54】



(式中、Q、M、Z、w、n、n'、yおよびy'は前記と同じ意味を持ち、Ar^{2''}は、

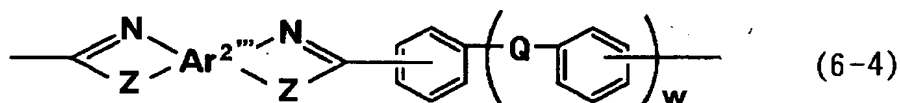
【化 5 5】



を表し、 $n + n' + y + y'$ は 1 以上の数である。）

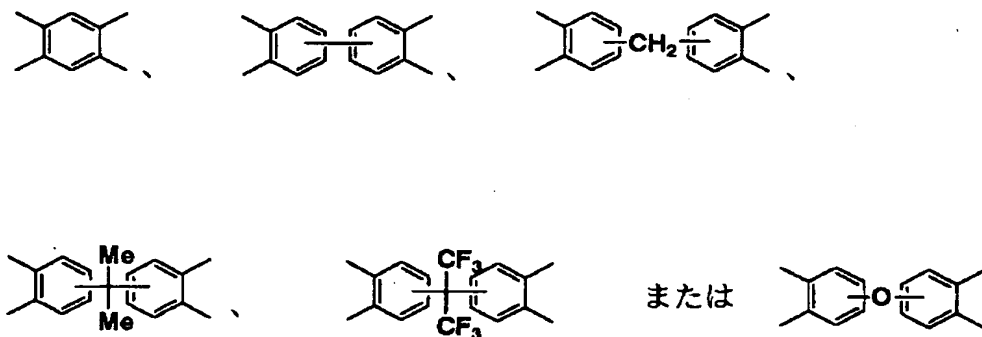
【0196】

【化 5 6】



（式中、Q、Z および w は前記と同じ意味を持ち、 $\text{Ar}^{2'''} \text{---}$ は、

【化 5 7】



を表す。）

【0197】

前記一般式 (6) で表される繰り返し構造単位であって、 $m + m' + r + r'$

および $n + n' + y + y'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (6-1) と、前記一般式 (6-2) で表される繰り返し構造単位とを含み、繰り返し構造単位内にカルボニル基を含むスルホン化ポリベンゾアゾールは、分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。この場合、繰り返し構造単位 (6-1) と繰り返し構造単位 (6-2) のモル比は、20 ~ 90 モル% : 80 ~ 10 モル%であることが好ましい。

【0198】

次に、本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい他の態様である (α) カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β) 芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、(α) および (β) の少なくとも一方がスルホン酸基を有し、(α) および (β) の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなるプロトン酸基含有架橋性樹脂について説明する。

【0199】

(α) カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β) 芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物は、通常重量で 10 ~ 90 : 90 ~ 10、好ましくは 20 ~ 80 : 80 ~ 20 の割合で使用される。

【0200】

この態様の好ましい具体的態様として、($\alpha 1$) スルホン酸基を有するカルボニル基含有重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、($\beta 1$) 芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を含有する芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物とを含み、($\alpha 1$) および ($\beta 1$) の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなるプロトン酸基含有架橋性樹脂を挙げることができる。

【0201】

この好ましい具体的態様において、使用することができる ($\alpha 1$) 成分について、以下に順次説明する。

【0202】

前記(α1)成分として、前記した一般式(1)の繰り返し構造単位であって、 $c + c' + d + d'$ が1以上の数であり、かつGまたはG'のいずれかがC=Oである繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げることができる。

【0203】

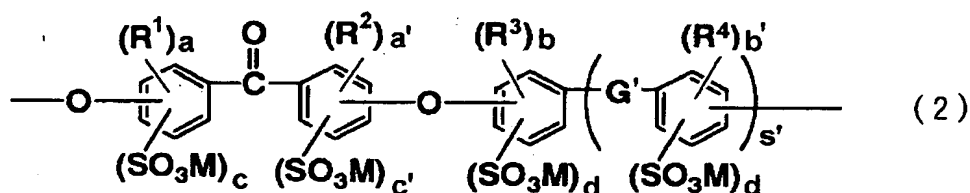
a、a'、bおよびb'はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、c、c'、dおよびd'はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、sおよびs'はそれぞれ独立に0または2以下の正の整数である。

【0204】

前記(α1)成分として好適な前記芳香族重合体として、前記一般式(1)で表される繰り返し構造単位においてXが-O-、Gが-CO-かつsが1である下記一般式(2)で表される繰り返し構造単位を含み、 $c + c' + d + d'$ が1以上の数であるスルホン化ポリエーテルケトンまたはスルホン化ポリエーテルエーテルケトンなどのスルホン化ポリエーテルケトン系重合体を挙げるができる。

【0205】

【化58】



【0206】

式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1~10のアルキル基を表し、Mは水素、リチウム、ナトリウムまたはカリウムを表し、G'は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。

【0207】

a、a'、bおよびb'はそれぞれ0または4以下の正の整数であり、c、c'、dおよびd'はそれぞれ0または2以下の正の整数であり、sおよびs'は

それぞれ独立に0または2以下の正の整数である。

【0208】

スルホン酸基を有するポリエーテルケトン系重合体は、既存のポリエーテルケトンもしくはポリエーテルエーテルケトンを実ルホン化するか、スルホン酸基を有する芳香族ジオール化合物およびジフルオロもしくはジクロロベンゾフェノン化合物などのスルホン化モノマーを重縮合することにより得られるものを使用することができる。

【0209】

本発明における前記一般式(2)で表される繰り返し単位を含むポリエーテルケトン系重合体は、ポリエーテルケトンもしくはポリエーテルエーテルケトンであり、またはスルホン化ポリエーテルケトンもしくはスルホン化ポリエーテルエーテルケトンであってもいいし、カルボニル基を有するポリエーテルケトンもしくはポリエーテルエーテルケトンであってもよい。

【0210】

ポリエーテルケトンもしくはポリエーテルエーテルケトンとしては、既存のポリエーテルケトンまたはポリエーテルエーテルケトンを使用してもいいし、芳香族ジオール化合物およびジフルオロもしくはジクロロベンゾフェノン化合物を公知の方法で重縮合することにより得られる重合体を使用してもよい。

【0211】

ポリエーテルケトン系重合体の具体的な一例としては、ポリ(オキシ-2-メチル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-エチル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-イソプロピル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-オクチル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,5-ジメチル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,3,6

ートリメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンメチレン-3, 5-ジメチル-1, 4-オキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-メチル-1, 4-フェニレン-2, 2-プロピリデン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-2, 2-プロピリデン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)などが挙げられる。

【0212】

スルホン酸基を有するポリエーテルケトン系重合体は、ポリエーテルケトンもしくはポリエーテルエーテルケトンのスルホン化するか、スルホン酸基を有するスルホン化モノマーを重縮合することにより得られるものを使用することができる。

【0213】

アルキル基を有するスルホン化ポリエーテルケトン系重合体をスルホン化剤でスルホン化する方法は、本発明の分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびスルホン酸基とを有するポリエーテルケトン系重合体を得る好ましい方法である。

【0214】

既存のポリエーテルケトンまたはポリエーテルエーテルケトンのスルホン化する方法としては、公知のスルホン化剤、例えば濃硫酸(特開昭57-25328)、発煙硫酸(特表平11-502245)、クロロスルホン酸(Journal of A

plied Polymer Science, 70, 477 (1998))、メタンスルホン酸 (Macromolecules, 27 6267 (1994)) などによりスルホン化する方法が挙げられる。

スルホン酸基とアルキル基を有するポリエーテルケトン系重合体は、また芳香族ジオール化合物とベンゾフェノン化合物を縮合することによっても得ることができる。

【 0 2 1 5 】

アルキル基およびスルホン酸基を有するポリエーテルケトン系重合体を得るには、アルキル基および／またはスルホン酸基を有するモノマーが使用されるが、芳香族ジオール化合物またはベンゾフェノン化合物のいずれか一方が含まれていればよいし、両方とも含んでいてもかまわない。

【 0 2 1 6 】

モノマーの重縮合により得る方法としては、スルホン酸基を有する芳香族ジオール化合物とアルキル基を有するベンゾフェノン化合物の重縮合、アルキル基を有する芳香族ジオール化合物とスルホン酸基を有するベンゾフェノン化合物の重縮合、スルホン酸基およびアルキル基を有する芳香族ジオール化合物とベンゾフェノン化合物の重縮合などが挙げられる。また、重縮合に際してスルホン酸基もアルキル基も持たないモノマーを存在させることができる。

【 0 2 1 7 】

重縮合によりポリエーテルケトン系重合体を得る場合、モノマーの種類および量割合を適宜選択することにより、芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基を有する繰り返し構造単位、スルホン酸基を有する繰り返し構造単位、双方の基を有する繰り返し構造単位およびそれらの基を持たない繰り返し構造単位を生成させることが可能である。

【 0 2 1 8 】

本発明では繰り返し構造単位を含む重合体とは、当該繰り返し構造単位を含むことを必須とするが、当該繰り返し以外の構造単位を含んでいてもよい。重合体に含まれる繰り返し構造単位は、2 またはそれ以上であってもよい。

【 0 2 1 9 】

スルホン酸基を有するスルホン化モノマーを重縮合する公知の方法としては、

例えば、新高分子実験学3 高分子の合成・反応(2)、19~23頁〔共立出版(1996年)〕に記載の方法などが挙げられる。

【0220】

ポリエーテルケトンの重縮合に使用できる一般の芳香族ジオール化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンが挙げられる。

【0221】

また、ポリエーテルケトンの重縮合に使用できる一般のジフルオロまたはジクロロベンゾフェノン化合物としては4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジニトロベンゾフェノン、3, 3'-ジニトロベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0222】

スルホン化モノマーを重縮合してスルホン酸基を有するポリエーテルケトンまたはスルホン化ポリエーテルエーテルケトンを得る方法としては、公知の5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)などのスルホン基を有するジフルオロまたはジクロロベンゾフェノン化合物と一般の芳香族ジオール化合物を重縮合する方法(Macromol. Chem. Phys., 199, 1421(1998))や、公知の一般のジフルオロまたはジクロロベンゾフェノン化合物と2, 6-ジ

ヒドロベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン化ジオール化合物を重縮合する方法 (Macromol. Rapid Commun. 19, 135(1998)) が挙げられる。

【0223】

使用できるスルホン基を有するジフルオロまたはジクロロベンゾフェノン化合物としては、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸)の他に、4, 4'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸)、6, 6'-カルボニルビス(3-フルオロベンゼンスルホン酸)、2-フルオロ-5-[(4-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸、2-フルオロ-4-[(3-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸リチウム)、4, 4'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸リチウム)、6, 6'-カルボニルビス(3-フルオロベンゼンスルホン酸リチウム)、2-フルオロ-5-[(4-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸リチウム、2-フルオロ-4-[(3-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸リチウム、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、4, 4'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、6, 6'-カルボニルビス(3-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2-フルオロ-5-[(4-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-フルオロ-4-[(3-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸ナトリウム、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸カリウム)、4, 4'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸カリウム)、6, 6'-カルボニルビス(3-フルオロベンゼンスルホン酸カリウム)、2-フルオロ-5-[(4-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸カリウム、2-フルオロ-4-[(3-フルオロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸カリウム、5, 5'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸)、4, 4'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸)、6, 6'-カルボニルビス(3-クロロベンゼンスルホン酸)、2-クロロ-5-[(4-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸、2-クロロ-4-[(3-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸、5, 5'-カ

ルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸リチウム)、4, 4'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸リチウム)、6, 6'-カルボニルビス(3-クロロベンゼンスルホン酸リチウム)、2-クロロ-5-[(4-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸リチウム、2-クロロ-4-[(3-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸リチウム、5, 5'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、4, 4'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、6, 6'-カルボニルビス(3-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2-クロロ-5-[(4-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-クロロ-4-[(3-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸ナトリウム、5, 5'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸カリウム)、4, 4'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸カリウム)、6, 6'-カルボニルビス(3-クロロベンゼンスルホン酸カリウム)、2-クロロ-5-[(4-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸カリウム、2-クロロ-4-[(3-クロロフェニル)カルボニル]ベンゼンスルホン酸カリウムなどが挙げられる。

【0224】

芳香族ジオール化合物およびジフルオロまたはジクロロベンゾフェノン化合物としては、前記したものを使用することができる。

【0225】

スルホン化ジオール化合物としては2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシ-3-ビフェニルスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸、ビス(4-ヒドロキシ-2-ベンゼンスルホン酸)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2-ベンゼンスルホン酸)プロパン、4, 4'-カルボニルビス(2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸)2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、3, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-3-ビフェ

ニルスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸 ナトリウム、ビス(4-ヒドロキシ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)プロパン、4, 4'-カルボニルビス(2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム)、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム、3, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸カリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-3-ビフェニルスルホン酸カリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸カリウム、ビス(4-ヒドロキシ-2-ベンゼンスルホン酸カリウム)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2-ベンゼンスルホン酸カリウム)プロパン、4, 4'-カルボニルビス(2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム)などが挙げられる。

【0226】

アルキル基を有する芳香族ジオール化合物としては、前記光架橋性スルホン化ポリベンゾオキサゾールと同じ化合物を使用できる。

【0227】

アルキル基を有するベンゾフェノン化合物としては3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジニトロベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0228】

スルホン酸基とアルキル基を有する芳香族ジオール化合物としては、2, 5-ジヒドロキシ-6-メチルベンゼンスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)スルフィド、2, 5-ジヒドロキシ-6-メチル-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルフィド、2, 5-ジヒドロキシ-6-メチル-3-ベンゼンスルホン酸カリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸カリウム、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジスルホン酸カリウム、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸カリウム)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸カリウム)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸カリウム)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸カリウム)スルフィドなどが挙げられる。

ポリエーテルケトン系重合体の分子量には特に制限はないが、対数粘度 η が 0.3 から 4 d l / g の範囲内であるものが望ましい。

【0229】

前記 (α1) 成分として好適な前記芳香族重合体の中で、好ましい他の芳香族重合体として、前記一般式 (3) で表される繰返し構造単位であって、 $c + c$

' + d + d' が 1 以上の数であり、かつ G または G' のいずれかが C=O である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリアミドを挙げることができる。

【0230】

前記 (α 1) 成分の他の好ましい例として、前記一般式 (4) で表される繰り返し構造単位であって、f + f' が 1 以上の数であり、かつ Ar¹ および Y のいずれかに C=O を含む繰り返し構造単位を含むポリアミドをあげることができる。

【0231】

前記 (α 1) 成分の好ましい他の例として、前記一般式 (5) で表される繰り返し構造単位であって、j + j' が 1 以上の数であり、かつ D および D' のいずれかが C=O である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリアミドイミドを挙げることができる。

【0232】

前記 (α 1) の好ましい例として、前記一般式 (6) で表される繰り返し構造単位であって、n + n' + y + y' が 1 以上の数であり、かつ Q および Ar² のいずれかが C=O を含む繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリベンゾアゾールを挙げることができる。

【0233】

前記 (α 1) 成分がスルホン酸基を有するケトン系芳香族低分子化合物であるとき、スルホン化ナフトキノン、スルホン化アントラキノン、スルホン化ジベンゾイルベンゼンおよびそれらのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも 1 種のケトン系芳香族低分子化合物を好ましいケトン系芳香族低分子化合物として挙げることができる。

【0234】

上記で例示した前記 (α 1) 成分と組み合わせるべき、前記 (β 1) 成分としては、前記一般式 (1) において a + a' + b + b' が 1 以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げることができるが、中でも、a + a' + b + b' が 1 以上の数であり、c、c'、d および d' がともに 0 である前記一般式 (1-2) で表される繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げることがで

きる。

【0235】

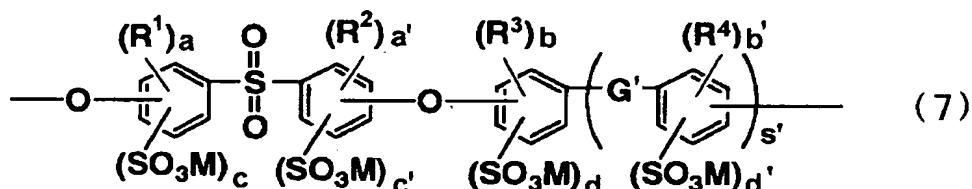
上記で例示した前記(α1)成分と組み合わせるべき、前記(β1)成分として、前記一般式(2)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げることができる。中でも、 $a + a' + b + b'$ が1以上の数であり、 c 、 c' 、 d および d' がともに0である繰り返し構造単位(2-2)を含むポリエーテルケトン系重合体が好ましい。

【0236】

上記で例示した前記(α1)成分と組み合わせるべき、前記(β1)成分として、前記一般式(1)において X が $-O-$ 、 G が $-SO_2-$ 、 s が1かつ $a + a' + b + b'$ が1以上の数である下記一般式(7)で表される繰り返し構造単位を含むポリスルホン系重合体を挙げることができる。中でも、前記一般式(1)において $c + c' + d + d'$ が0である繰り返し構造を含むポリスルホン系重合体が好ましい。

【0237】

【化59】



式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 M 、 G' 、 s' 、 a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 、 c' 、 d および d' は、前記一般式(1)と同じ意味を持つ。

【0238】

ポリスルホン系重合体の例として、具体的にはポリ(オキシ-2-メチル-1,4-フェニレンスルホニル-3-メチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルホニル-3,5-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルホニル-3,5-ジメチル-1,4-

ーフェニレンオキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン)、
 ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-2
 , 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンス
 ルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-テトラメチルフェニレン)、ポ
 リ(オキシ-2-メチル-1, 4-フェニレンスルホニル-3-メチル-1, 4
 -フェニレンオキシ-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-エチル-1,
 4-フェニレンスルホニル-3-エチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-
 フェニレン)、ポリ(オキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンスルホニ
 ル-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレン)、ポ
 リ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-5-
 メチル-1, 3-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 3-フェニレンスルホニル
 -1, 3-フェニレンオキシ-2, 3, 5-トリメチル-1, 4-フェニレン)
 、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-
 2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレ
 ン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキ
 シ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンメチレン-3, 5-ジメチル-1,
 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フ
 エニレンオキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-2, 2-イソプロピ
 リデン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フ
 エニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-
 フェニレン-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-イソプロピ
 リデン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェ
 ニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フ
 エニレンオキシ-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1
 , 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-2, 6-ジメチル-
 1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンオキシ-3, 5-ジメチル-1
 , 4-フェニレン)、ポリ(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-
 フェニレンオキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-2, 2-イソプロ
 ピリデン-1, 4-フェニレン-2, 2-イソプロピリデン-3, 5-ジメチル

-1, 4-フェニレン)などが挙げられる。

【0239】

これらのアルキル基を有するポリエーテルスルホンまたはポリスルホンはいずれか一方または両方がアルキル基を有する芳香族ジオール化合物と芳香族スルホン化合物を公知の方法で重縮合することにより得ることができる。

【0240】

アルキル基を有する芳香族ジオール化合物およびアルキル基を有しない芳香族ジオール化合物は、前記ポリエーテルケトン系重合体と同じ化合物を使用できる。

【0241】

アルキル基を有しない芳香族スルホン化合物としては4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジニトロジフェニルスルホン、3, 3'-ジニトロジフェニルスルホンなどが挙げられる。

【0242】

アルキル基を有する芳香族スルホン化合物としてはビス(3-メチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3-エチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-5-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジエチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-エチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-5-クロロフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジエチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-5-ニトロフェニル)スルホンなどが挙げられる。

【0243】

スルホン酸基と芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有するスルホン化ポリスルホン系重合体は、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有するポリスルホンをスルホン化剤でスルホン化する方法また

はモノマーを重縮合する方法により得ることができる。

【0244】

モノマーの重縮合により得る方法としては、スルホン酸基を有する芳香族ジオール化合物とアルキル基を有する芳香族スルホン化合物の重縮合、アルキル基を有する芳香族ジオール化合物とスルホン酸基を有する芳香族スルホン化合物の重縮合、スルホン酸基およびアルキル基を有する芳香族ジオールと芳香族スルホン化合物の重縮合などにより得ることができる。

【0245】

アルキル基を有するポリスルホンをスルホン化する方法としては、スルホン化ポリエーテルケトン系重合体と同様に公知のスルホン化剤を使用する方法を用いることができる。

【0246】

モノマーの重縮合によりスルホン化ポリスルホン系重合体を合成する場合、アルキル基を有する芳香族ジオール化合物およびスルホン酸基を有する芳香族ジオール化合物は、スルホン化ポリエーテルケトン系重合体と同じ化合物を使用できる。

【0247】

重縮合に使用できるスルホン酸基を有する芳香族スルホン化合物としてはビス(4-フルオロ-3-ベンゼンスルホン酸)スルホン、ビス(4-フルオロ-2-ベンゼンスルホン酸)スルホン、3-フルオロ-4-ベンゼンスルホン酸)スルホン、ビス(4-フルオロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、3-フルオロ-4-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、3-フルオロ-4-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、3-フルオロ-4-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-3-ベンゼンスルホン酸カリウム)スルホン、ビス(4-フルオロ-

2-ベンゼンスルホン酸カリウム) スルホン、3-フルオロ-4-ベンゼンスルホン酸カリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-3-ベンゼンスルホン酸) スルホン、ビス(4-クロロ-2-ベンゼンスルホン酸) スルホン、3-クロロ-4-ベンゼンスルホン酸) スルホン、ビス(4-クロロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、3-クロロ-4-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、3-クロロ-4-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-2-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、3-クロロ-4-ベンゼンスルホン酸ナトリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-3-ベンゼンスルホン酸カリウム) スルホン、ビス(4-クロロ-2-ベンゼンスルホン酸カリウム) スルホン、3-クロロ-4-ベンゼンスルホン酸カリウム) スルホン等が挙げられる。

【0248】

分子内にカルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基およびスルホン酸基とを有する前記一般式(1)においてXが-O-、Gが-SO₂-、かつsが1であるポリスルホン系重合体は、本発明の芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基およびスルホン酸基とを有する重合体の好ましい例である。

ポリスルホン系重合体の分子量の規定は特にはないが、対数粘度が0.3から4dl/gの範囲内であるものが望ましい。

【0249】

上記で例示した前記(α 1)成分と組み合わせるべき、前記(β 1)成分として、前記一般式(1)においてXが-O-かつ $a+a'+b+b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリフェニレンオキシドを挙げることができる。中でも、前記一般式(1)において $c+c'+d+d'$ が0である繰り返し構造を含むポリフェニレンオキシドが好ましい。

【0250】

前記一般式(1)においてXがーOーである芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有するポリフェニレンオキシド系重合体としては具体的にはポリ(オキシ-2-メチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-メチル-1,5-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-エチル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2-プロピル-1,4-フェニレン)、ポリ(オキシ-2,6,3',5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニレン)などが挙げられる。

【0251】

分子中にスルホン酸基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有するスルホン化ポリフェニレンオキシド系重合体は、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する上記のポリフェニレンオキシドをスルホン化することにより得ることができる。スルホン化する方法としては、クロロスルホン酸(Journal of Applied Polymer Science, Vol.81, 134 (2001).)などの一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルケトン類のスルホン化と同様の公知のスルホン化剤を使用する方法を用いることができる。

【0252】

上記で例示した前記(α 1)成分と組み合わせるべき、前記(β 1)成分として、前記一般式(1)においてXがーS-かつ $a+a'+b+b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリフェニレンスルフィドを挙げることができる。中でも、前記一般式(1)において $c+c'+d+d'$ が0である繰り返し構造を含むポリフェニレンスルフィドが好ましい。

【0253】

ポリスルフィド系重合体としては具体的にはポリ(チオ-2-メチル-1,4-フェニレン)、ポリ(チオ-2-メチル-1,5-フェニレン)、ポリ(チオ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(チオ-2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(チオ-2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)、ポリ(チオ-2-エチル-1,4-フェニレン)、ポリ(チオ-2-プロピル

-1, 4-フェニレン)、ポリ(チオ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)などが挙げられる。

【0254】

分子中にスルホン酸基と芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有するスルホン化ポリスルフィドは、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有する上記のポリスルフィドをスルホン化することにより得ることができる。スルホン化する方法としては、一般式(1)で表されるポリエーテルケトンと同様に公知のスルホン化剤を使用する方法を用いることができる

【0255】

上記で例示した前記(α 1)成分と組み合わせるべき、前記(β 1)成分として、前記一般式(3)において $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げるができる。中でも、 $a + a' + b + b'$ が1以上の数であり、 c 、 c' 、 d および d' がともに0である前記一般式(3-2)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族ポリアミドが好ましい。

【0256】

上記で例示した前記(α 1)成分と組み合わせるべき、前記(β 1)成分として、前記一般式(4)において、 $e + e' + p + p'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリイミドを挙げるができる。中でも $e + e' + p + p'$ が1以上の数であり、 f および f' がともに0である前記一般式(4-3)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族ポリアミドイミドが好ましい。

【0257】

上記で例示した前記(α 1)成分と組み合わせるべき、前記(β 1)成分として、前記一般式(5)において、 $g + g' + h + h'$ が1以上の数である繰り返し構造単位を含むポリアミドイミドを挙げることができる。中でも $g + g' + h + h'$ が1以上の数であり、 j および j' がともに0である前記一般式(5-3)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族ポリアミドイミドが好ましい。

【0258】

上記で例示した前記(α 1)成分と組み合わせるべき、前記(β 1)成分として、前記一般式(6)において、 $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返

し構造単位を含む芳香族ポリベンゾアゾールを挙げることができる。中でも $m + m' + r + r'$ が1以上の数であり、 n 、 n' 、 y および y' がともに0である前記一般式(6-3)で表される繰り返し構造単位を含む芳香族ポリベンゾアゾールが好ましい。

【0259】

芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはこれらの芳香環がメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基などの二価の基に結合した炭素数8～40の芳香族化合物に少なくとも2個以上のアルキル基が結合した化合物は、上記で前記(α)成分として例示した重合体と組み合わせる前記(β 1)成分の好適な例として挙げることができる。

前記(α 1)の重合体と(β 1)の重合体の好ましい割合は、重量で10～90：90～10、より好ましくは20～80：80～20である。

【0260】

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい他の態様である重合体組成物からなるプロトン酸基含有架橋性樹脂の好ましい具体的態様として、(α 2)カルボニル基を含有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物と、(β 2)スルホン酸基を有する芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基含有芳香族重合体または含アルキル基芳香族低分子化合物を含み、(α 2)および(β 2)の少なくとも一方が重合体である重合体組成物からなるプロトン酸基含有架橋性樹脂を挙げることができる。

【0261】

以下に、この好ましい具体的態様に使用しうる成分として、まず(β 2)成分から順次説明する。

【0262】

前記(β 2)が、前記一般式(1)において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が1以上の数

である繰り返し構造単位とを含むスルホン化芳香族重合体を挙げることができる。
中でも $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化芳香族重合体がより好ましい。

【0263】

前記 (β 2) が、前記一般式 (1) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (1-1) を含むスルホン化芳香族重合体であるとき、そのスルホン化芳香族重合体は、前記一般式 (1-3) で表される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。繰り返し構造単位 (1-1) と繰り返し構造単位 (1-3) のモル比は、20~100:80~0、好ましくは 20~90:80~10 であることが好ましい。

【0264】

上記 (β 2) のスルホン化芳香族重合体が、前記一般式 (2) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $a + a' + b + b'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $c + c' + d + d'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリエーテルケトン系重合体である態様は本発明の好ましい態様である。

【0265】

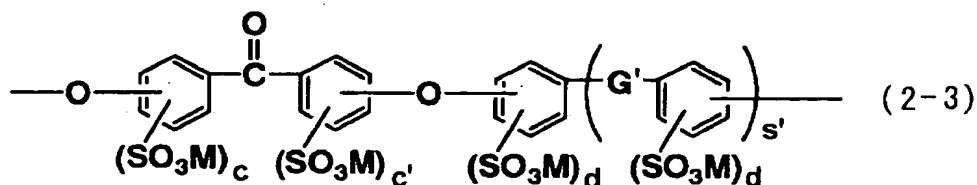
中でも $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリエーテルケトン系芳香族重合体がより好ましい。

【0266】

前記 (β 2) が、前記一般式 (2) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (2-1) を含むスルホン化芳香族重合体であるとき、そのスルホン化芳香族重合体は、下記一般式 (2-3) で表される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。繰り返し構造単位 (2-1) と繰り返し構造単位 (2-3) のモル比は、20~100:80~0、好ましくは 20~90:80~10 であることが好ましい。

【0267】

【化 60】



(G'、M、s'、c、c'、d および d' は前記と同じ意味を持ち、c + c' + d + d' は 1 以上の数である。)

【0268】

前記(β2)のスルホン化芳香族重合体が、前記一般式(1)においてXが—O—、Gが—SO₂—、sが1かつa + a' + b + b' およびc + c' + d + d' がともに1以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリスルホン系重合体は本発明の好ましい態様である。

【0269】

前記(β2)のスルホン化芳香族重合体が、前記一般式(1)においてXが—O—かつa + a' + b + b' およびc + c' + d + d' がともに1以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリフェニレンオキドは本発明の好ましい態様である。

【0270】

前記(β2)のスルホン化芳香族重合体が、前記一般式(1)においてXが—S—かつa + a' + b + b' およびc + c' + d + d' がともに1以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリフェニレンスルフィドは本発明の好ましい態様である。

【0271】

上記(β2)のスルホン化芳香族重合体が、前記一般式(3)においてa + a' + b + b' およびc + c' + d + d' がともに1以上の数である繰り返し構造単位、またはa + a' + b + b' が1以上の数である繰り返し構造単位とc + c' + d + d' が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドは本発明の好ましい態様である。

【0272】

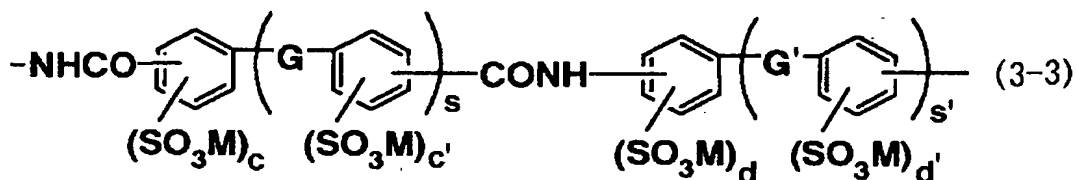
中でも $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリアミドがより好ましい。

【0273】

前記 (β 2) が、前記一般式 (3) において $a + a' + b + b'$ および $c + c' + d + d'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (3-1) を含むスルホン化芳香族重合体であるとき、そのスルホン化ポリアミドは、下記一般式 (3-3) で表される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。繰り返し構造単位 (3-1) と繰り返し構造単位 (3-3) のモル比は、20~100:80~0、好ましくは 20~90:80~10 であることが好ましい。

【0274】

【化 61】



(G、G'、M、s、s'、c、c'、d および d' は前記と同じ意味を持ち、 $c + c' + d + d'$ は 1 以上の数である。)

【0275】

前記 (β 2) 成分の他の好ましい例として、前記一般式 (4) において $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $e + e' + p + p'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $f + f'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリイミドを挙げることができる。

【0276】

中でも $e + e' + p + p'$ および $f + f'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリイミドがより好ましい。

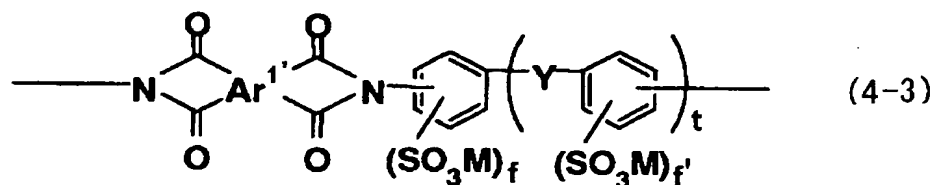
【0277】

前記 (β 2) が、前記一般式 (4) において $e + e' + p + p'$ が および $f + f'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位 (4-1) を含むスルホン化芳

香族重合体であるとき、そのスルホン化ポリアミドは、 $e + e' + p + p'$ が 0 で、 $f + f'$ が 1 以上の数である下記一般式 (4-3) で表される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。繰り返し構造単位 (4-1) と繰り返し構造単位 (4-3) のモル比は、20~100 : 80~0、好ましくは 20~90 : 80~10 であることが好ましい。

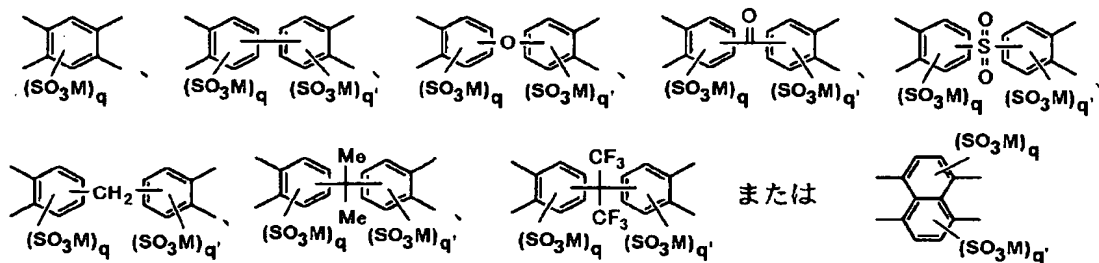
【0278】

【化62】



(式中 Y、M、f、f'、t は前記と同じ意味を持ち、Ar¹ は、

【化63】



を表し、 $f + f'$ は 1 以上の数である。

【0279】

前記 (β2) 成分の他の好ましい例として、前記一般式 (5) において $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位、または $g + g' + h + h'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位と $j + j'$ が 1 以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリアミドイミドを挙げることができる。

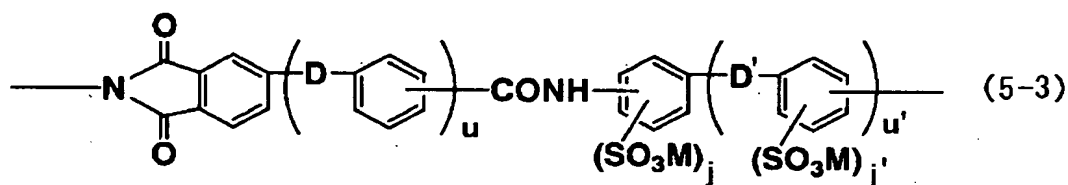
中でも $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに 1 以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリアミドイミドがより好ましい。

【0280】

前記(β2)が、前記一般式(5)において $g + g' + h + h'$ および $j + j'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(5-1)を含むスルホン化芳香族重合体であるとき、そのスルホン化ポリアミドイミドは、下記一般式(5-3)で表される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。繰り返し構造単位(5-1)と繰り返し構造単位(5-3)のモル比は、20~100:80~0、好ましくは20~90:80~10であることが好ましい。

【0281】

【化64】



式中、D、D'、M、u、u'、j および j' は前記と同じ意味をもち、 $j + j'$ は1以上の数である。

【0282】

前記(β2)成分の他の好ましい例として、前記一般式(6)において $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位、または $m + m' + r + r'$ が1以上の数である繰り返し構造単位と $n + n' + y + y'$ が1以上の数である繰り返し構造単位とを含むスルホン化ポリベンゾアゾールを挙げることができる。

中でも $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位を含むスルホン化ポリベンゾアゾールがより好ましい。

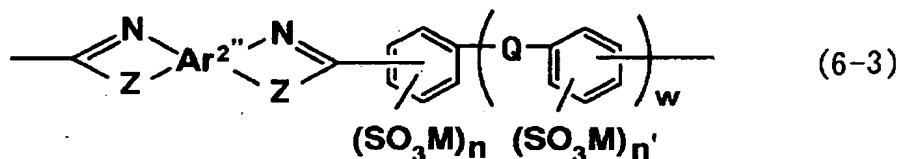
【0283】

前記(β2)が、前記一般式(6)において $m + m' + r + r'$ および $n + n' + y + y'$ がともに1以上の数である繰り返し構造単位(6-1)を含むスルホン化芳香族重合体であるとき、そのスルホン化ポリベンゾアゾールは、下記一般式(6-3)で表される繰り返し構造単位を含んでいてもよい。繰り返し構造単位(6-1)と繰り返し構造単位(6-3)のモル比は、20~100:80

～0、好ましくは20～90：80～10であることが好ましい。

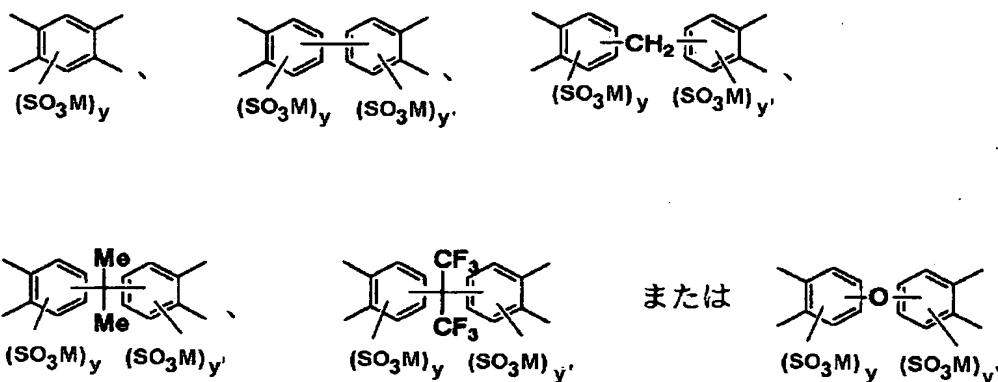
【0284】

【化65】



式中、Q、M、Z、w、n、n'、yおよびy' は前記と同じ意味を持ち、Ar^{2''}は、

【化66】



を表し、 $n + n' + y + y'$ は1以上の数である。

【0285】

前記(β2)成分の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびスルホン酸基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物として、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環またはこれらの芳香環がメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基などの二価の基に結合した炭素数8～40の芳香族化合物に少なくとも2個以上のアルキル基と少なくとも1個以上のスルホン酸基が結合した化合物は好ましい例である。

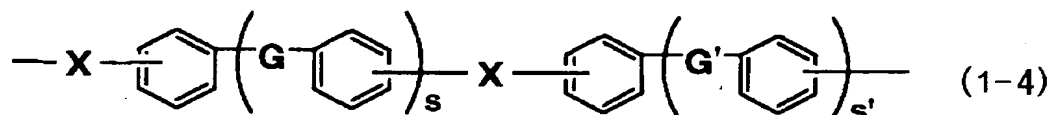
【0286】

上記で例示した前記(β2)成分と組み合わせるべき前記(α2)成分としては、カルボニル基を有する重合体またはケトン系芳香族低分子化合物であれば、任

意に選択することができ、特に制限はないが、好適な例として、前記一般式(1)においてa、a'、b、b'、c、c'、dおよびd'がともに0である下記一般式(1-4)で表される繰り返し構造単位であり、かつGまたはG'のいずれかがC=Oである繰り返し構造単位を含む芳香族重合体を挙げるができる。

【0287】

【化67】



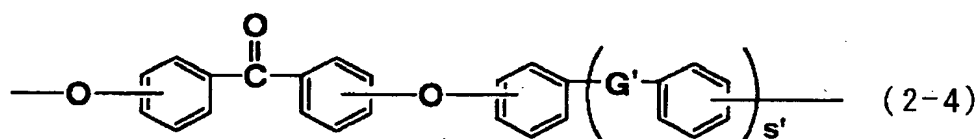
(式中、G、G'、X、sおよびs'は前記と同じ意味を持つ。)

【0288】

前記(β2)成分と組み合わせるべき前記(α2)成分として、前記一般式(2)においてa、a'、b、b'、c、c'、dおよびd'がともに0である下記一般式(2-4)で表される繰り返し構造単位を含むポリエーテルケトン系重合体を挙げるができる。

【0289】

【化68】



(式中G'およびs'は前記と同じ意味を持つ。)

【0290】

前記(β2)成分と組み合わせるべき前記(α2)成分として、前記一般式(3)において、a、a'、b、b'、c、c'、dおよびd'がともに0である下記一般式(3-4)で表され、GおよびG'のいずれかがC=Oである繰り返し構造単位を含むポリアミドを挙げるができる。

【0291】

【化69】



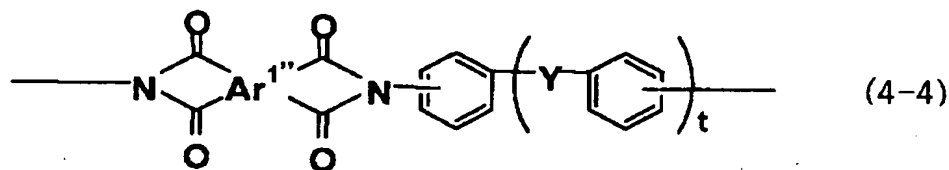
(式中G、G'、sおよびs'は前記と同じ意味を持つ。)

【0292】

前記(β2)成分と組み合わせるべき前記(α2)成分として、前記一般式(4)においてe、e'、p、p'、fおよびf'がともに0である下記一般式(4-4)で表され、Ar^{1''}およびYのいずれかがC=Oを含む繰り返し構造単位を含むポリイミドを挙げることができる。

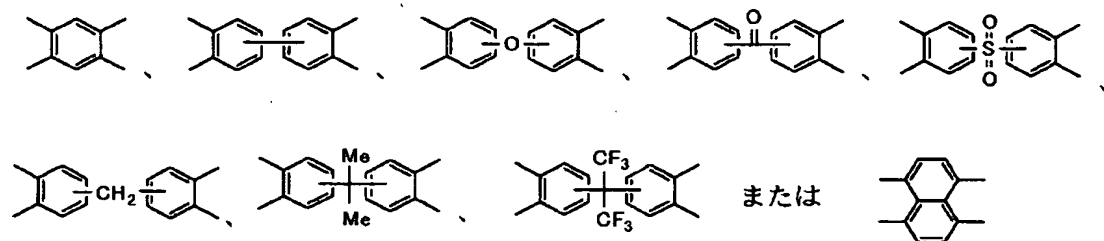
【0293】

【化70】



(式中、Yおよびtは前記と同じ意味を持ち、Ar^{1''}は、

【化71】



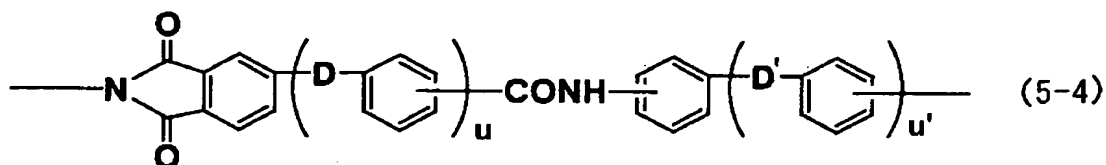
を表す。)

【0294】

前記 (β 2) 成分と組み合わせるべき前記 (α 2) 成分として、前記一般式 (5) において g 、 g' 、 h 、 h' 、 j および j' がともに 0 である下記一般式 (5-4) で表され、 D および D' のいずれかが $C=O$ である繰り返し構造単位を含むポリアミドイミドを挙げることができる。

【0295】

【化72】



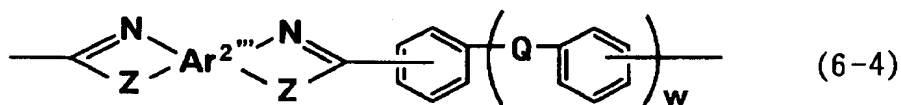
(式中 D 、 D' 、 u および u' は前記と同じ意味を持つ。)

【0296】

前記 (β 2) 成分と組み合わせるべき前記 (α 2) 成分として、前記一般式 (6) において m 、 m' 、 r 、 r' 、 n 、 n' 、 y および y' がともに 0 である下記一般式 (6-4) で表され、かつ $Ar^{2''}$ および Q のいずれかが $C=O$ を含む繰り返し構造単位を含むポリベンゾアゾールを挙げることができる。

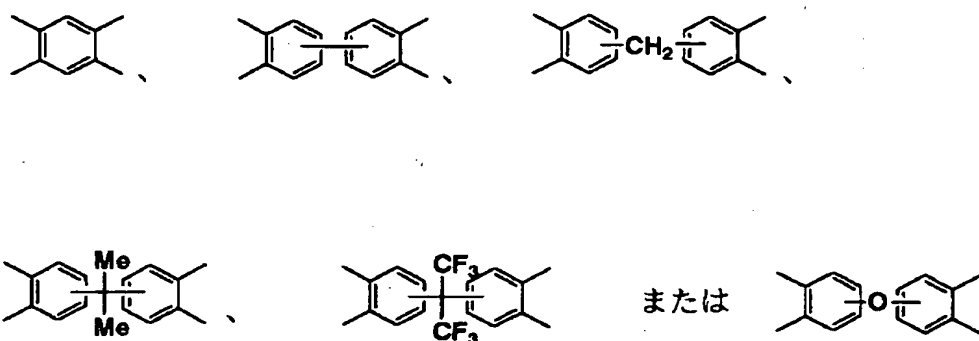
【0297】

【化73】



(式中、 Q 、 Z および w は前記と同じ意味を持ち、 $Ar^{2'''}$ は、

【化 74】



を表す。)

【0298】

また、上記前記(β2)成分として例示した重合体と組み合わせて、(α2)成分として使用しうるケトン系芳香族低分子化合物としてナフトキノン、アントラキノンおよびジベンゾイルベンゼンから選ばれた少なくとも1種のケトン系芳香族低分子化合物を挙げることができる。

【0299】

前記(α2)の重合体と(β2)の重合体の好適な割合は、重量で10～90：90～10、好ましくは20～80：80～20である。

【0300】

本発明で利用できるケトン系芳香族低分子化合物としては、2個以上のカルボニル基を有するケトン系芳香族低分子化合物またはスルホン酸基と2個以上のカルボニル基を有するケトン系芳香族低分子化合物が好ましい。

【0301】

2個以上のカルボニル基を有するケトン系芳香族低分子化合物としては、ナフトキノン、アントラキノン、1,4-ジベンゾイルベンゼン、1,3-ジベンゾイルベンゼンなどが挙げられる。

【0302】

スルホン酸基と2個以上のカルボニル基を有するケトン系芳香族低分子化合物としては、6-ナフトキノンスルホン酸、2-アントラキノンスルホン酸、2,

6-アントラキノンジスルホン酸、2, 7-アントラキノンジスルホン酸、6-ナフトキノンスルホン酸ナトリウム、2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム、2, 6-アントラキノンジスルホン酸ナトリウム、2, 7-アントラキノンジスルホン酸ナトリウム、6-ナフトキノンスルホン酸カリウム、2-アントラキノンスルホン酸カリウム、2, 6-アントラキノンジスルホン酸カリウム、2, 7-アントラキノンジスルホン酸カリウムなどが挙げられる。

【0303】

本発明の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する含アルキル基芳香族低分子化合物としては、ベンゼン環に直接結合したアルキル基を2個以上有する含アルキル基芳香族低分子化合物が好ましい。

【0304】

ベンゼン環に直接結合したアルキル基を2個以上有する含アルキル基芳香族低分子化合物とは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環またはこれらの芳香環が直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基、スルフィド基などの二価の基に結合した芳香族化合物に2個以上のアルキル鎖が結合した化合物であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、カルボン酸基などの置換基を有していてもかまわない。

【0305】

具体的にはp-キシレン、m-キシレン、メシチレン、テトラメチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、p-ジブチルベンゼン、p-ジヘキシルベンゼン、ジメチルナフタレン、ジメチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、ビス(4-メチルフェニル)エーテル、ビス(4-メチルフェニル)スルフォン、ビス(3, 5-ジメチルフェニル)スルフォン、ビス(4-メチルフェニル)スルフィド、ビス(4-メチルフェニル)メタン、トリ(4-メチルフェニル)メタン、テトラ(4-メチルフェニル)メタン、ジフェニルプロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ(4-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-メチルフェニル)ベンゼン、3, 5-ジメチルクロロベンゼン、3, 5-ジメチルブromoベンゼン、3, 5-ジメチルニトロベンゼン、3, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルハイドロ

キノン、2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノールA、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノールF、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ジメチルアニリン、ジメチルアニソール、3, 5-ジメチル安息香酸などが挙げられる。

【0306】

スルホン酸基とベンゼン環に直接結合したアルキル基を2個以上有する含アルキル基芳香族低分子化合物とは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環またはこれらの芳香環が直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルホン基、スルフィド基などの二価の基に結合した芳香族化合物にスルホン酸基と2個以上のアルキル鎖が結合した化合物であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、カルボン酸基などの置換基を有していてもかまわない。具体的にはp-キシレンスルホン酸、p-ジエチルベンゼンスルホン酸、p-ジブチルベンゼンスルホン酸、p-ジヘキシルベンゼンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸、トリメチルナフタレンスルホン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、ジメチルアントラセンスルホン酸、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルジスルホン酸、ビス(5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)エーテル、ビス(5-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)スルホン、ビス(4-メチル-2-ベンゼンスルホン酸)メタン、ビス(4-メチル-3-ベンゼンスルホン酸)ベンゼン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸)スルホンなどが挙げられることができる。

【0307】

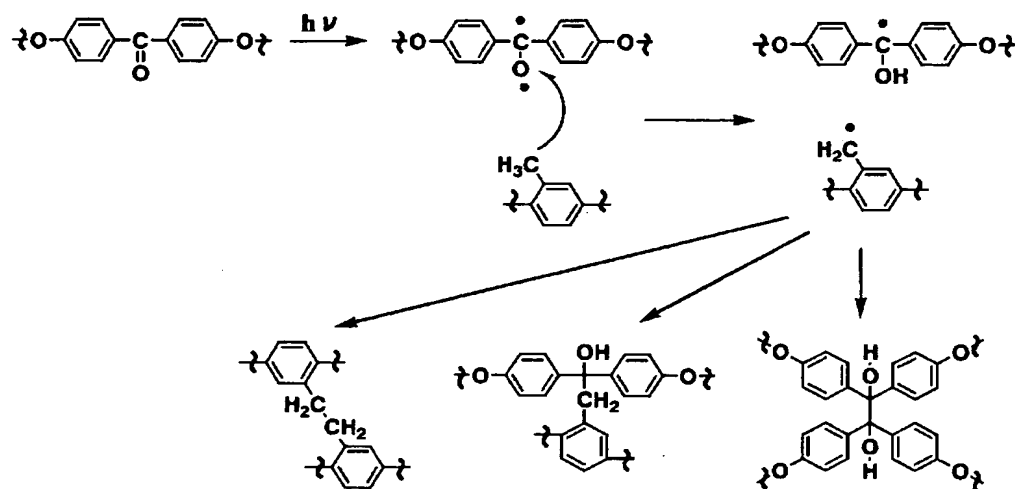
これらのプロトン酸基およびカルボニル基を有する重合体または低分子化合物と芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基を有する芳香族重合体または低分子化合物を均一に混合後、薄膜状にキャストまたは成型し、紫外線や可視光などの光や電子線または放射線などを照射して架橋硬化させることにより燃料電池用イオン伝導性高分子膜を得ることができる。

【 0 3 0 8 】

本発明のプロトン酸基含有樹脂において、カルボニル基と芳香環に直接結合したアルキル基を有することにより光により架橋させることができるが、その架橋機構は以下の様に考えられる。

【 0 3 0 9 】

【 化 7 5 】



【 0 3 1 0 】

上記反応式に示すように、紫外線照射の初段階で生じたベンゾフェノン上のラジカルが、メチル基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカルの二量化のような光架橋が起こっていると考えられる。

【 0 3 1 1 】

本発明のプロトン酸基含有樹脂組成物を構成する各成分を混合する方法としては、重合体あるいは低分子化合物の融点またはガラス転移温度以上の高温で溶融混合する方法、混合する重合体または低分子化合物の良溶媒に溶解させて均一溶液とした後、溶媒を除去あるいは貧溶媒中で析出させる方法のいずれを取ることもできる。また、薄膜化の方法は得られた樹脂組成物を射出、加圧プレスまたは延伸する手法や溶液を支持体上に塗布後、溶媒を揮発除去させる方法などの一般的な手法を取ることができる。ポリイミドなど前駆体が溶媒に易溶であるものは、前駆体の状態で混合し薄膜状にした後熱処理しても構わない。

【0312】

混合する際のプロトン酸基はフリーのプロトン酸の状態でもアルカリ金属塩の状態のいずれでも構わないが、150℃以上の高温状態にする必要がある場合は熱的に安定なアルカリ金属塩の状態であることが好ましい。

【0313】

プロトン酸基およびカルボニル基を有する重合体または低分子化合物と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する芳香族重合体または低分子化合物の混合比率は重合体または低分子化合物の種類、分子量、重合体と重合体あるいは重合体と低分子化合物との相溶性、溶媒の種類、溶媒に対する溶解度などにより異なるが、プロトン酸基およびカルボニル基を有する重合体または低分子化合物100重量部に対し、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有する芳香族重合体または芳香族化合物が1～10000重量部、好ましくは10～1000重量部である。

【0314】

混合するための溶媒としては高分子を溶解させるために一般的に使用される溶媒が使用できる。具体的には、濃硫酸、塩酸などの無機酸、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミドなどの非プロトン性アミド系溶媒、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソホロン、ピペリジン、2，4-ルチジン、2，6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのアミン系溶媒、1，2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1，2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1，4-ジオキサン、アニソール、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などのハロゲン化炭化水素溶媒、ベンジルアルコール、フェノール、クロロフェノール、クレゾールなどのアルコール系溶媒またはジメチルスルホキシド、ジメチ

ルスルホン、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素などが挙げられる。溶液の濃度は特に制限はないが、溶媒キャストにより均一な厚みの膜をえる必要がある場合は5%～50%の範囲であることが好ましい。キャスト時に使用する支持体はガラス板、金属板、プラスチック板のいずれでも構わない。

【0315】

溶媒を除去する温度は溶媒の沸点、圧力、乾燥時間、雰囲気、重合体の種類、プロトン酸基が酸の状態であるか塩の状態であるかなどにより異なるが、一般的には0～400℃、より好ましくは20～300℃である。雰囲気は空気、窒素、アルゴンのいずれでもかまわないが、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下が望ましい。圧力は常圧、減圧、加圧のいずれでもかまわない。溶液を乾燥して塗膜を形成する際の乾燥温度は、使用する溶媒により異なり、特に限定はされないが、100℃から300℃、好ましくは120から280℃、特に好ましくは150℃から250℃の範囲である。また、乾燥時間は塗膜の厚さ等により異なるが、10分から20時間、好ましくは20分から10時間、実用上30分から5時間が好ましい。

【0316】

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂組成物を光架橋する際に用いる光源としては、特に限定されず、通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、照射線量は光の波長、照射される重合体の構造、混合比率、架橋温度およびその膜厚などにより異なるが、通常、500～100000 mJ/cm²、好ましくは1000～30000 mJ/cm²である。

【0317】

本発明のイオン伝導性高分子膜は、前記のプロトン酸基含有架橋性樹脂の塗膜を光により架橋して得られる膜である。このイオン伝導性高分子膜の厚みは、特に制限はないが10～200 μm、特には30～100 μmが好ましい。前記の範囲内であれば、実用に耐える膜の機械的強度が得られ、かつ膜抵抗が実用上十分な程度に低くなる。すなわち十分な発電性能を得ることができる。膜厚はプロトン酸基含有架橋性樹脂溶液の濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる

。また、好ましいイオン伝導性高分子膜のイオン交換基当量は、燃料電池の種類や用途により異なるが 1000 g/mol 以下、好ましくは $250\sim 950\text{ g/mol}$ である。

【0318】

メタノール溶解性は、後述の方法の測定値として15質量%未満であることが好ましく、さらには10質量%未満であることが好ましい。さらに、イオン伝導性高分子膜として使用する際のプロトン酸基含有架橋性樹脂におけるスルホン酸基の様態としては、最もプロトン伝導度が大きいフリーのプロトン酸の状態が好ましい。

【0319】

次に、本発明のイオン伝導性高分子膜を用いて得られる燃料電池について説明する。本発明の燃料電池は、水素を燃料とする一般の高分子電解質型燃料電池（PEMFC）とメタノールを燃料とする直接メタノール型高分子電解質燃料電池（DMFC）に大別でき、いずれもイオン伝導性高分子膜の両面に、電極用の触媒および集電体としての導電性物質を接合する公知の方法により製造することができる。

【0320】

PEMFCの電極用触媒としては、水素と酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、水素極、空気極ともに白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられる。集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

【0321】

DMFCの場合も電極用の触媒としては公知のものを使用できる。たとえば、メタノール極用の触媒としては白金触媒、白金-ルテニウム合金や白金-スズ合金などの合金触媒、又はこれらの触媒の微粒子をカーボンなどの担体上に分散担持させた担持触媒などが用いられる。空気極用の触媒は、PEMFCと同様の白

金微粒子などが用いられる。集電体としての導電性物質はPEMFCと同様に多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーなどの公知の材料を用いることができる。

【0322】

ガス拡散電極とイオン伝導性高分子膜との接合体の製造方法としては、イオン伝導性高分子膜上にガス拡散電極を直接形成する方法、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）フィルムなどの基材上に一旦ガス拡散電極を層状に形成した後に、これをイオン交換膜に転写する方法、ガス拡散電極とイオン伝導性高分子膜とをホットプレスする方法、接着液により密着して形成させる方法など種々の公知の方法を適用できる。

【0323】

本発明の燃料電池は、従来の高価なパーフルオロカーボンスルホン酸を使用する燃料電池に比べ製造価格が安価である。また、本発明のプロトン酸基含有光架橋性樹脂は従来 of パーフルオロカーボンスルホン酸に比べ耐光性が高いため高温で 사용할 ことができる。さらに本発明のプロトン酸基含有光架橋性樹脂はイオン交換基等量が小さいためにイオン伝導度が高く、このため高電流操作可能な燃料電池を製造することが可能である。

【0324】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0325】

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

(イ) 対数粘度

重合体粉末 0.50 g を溶媒 100 ml に溶解または重合体溶液を濃度 0.005 g/ml に希釈し、35℃において測定した。

【0326】

(ロ) 光架橋

メタルハライドランプを用いて 10000 mJ/cm^2 の光照射を行い、光

架橋させた。

【0327】

(ハ) プロトン交換

プロトン酸の金属塩等は以下の方法でフリーのプロトン酸に戻した。

- 1) プロトン酸基含有架橋樹脂膜またはその光硬化膜を2N-硫酸に一晩浸す。
- 2) 酸処理した膜を蒸留水に一晩浸した。
- 3) 酸処理および蒸留水で洗浄した膜を150℃で4時間乾燥して、フリーのプロトン酸を含有する膜を得た。

【0328】

(ニ) イオン伝導度

イオン伝導性高分子膜を幅5mm、長さ40mmに切り出した後、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）ホルダー上に設置し、4本の電極を圧接し、4端子法の交流インピーダンス法で求まるCole-Coleプロットの円弧から抵抗率を測定した。電圧端子間は20mmとした。インピーダンスの測定はLCRメーター（日置電機（株）製3532）を使用した。温度変化は電極を接続したサンプルをアルミブロック製の恒温槽内に設置することにより行い、30℃から110℃の範囲の伝導度を測定した。加湿は常圧の恒温槽内への蒸気の導入により行い、水蒸気発生器にて測定温度が100℃未満では恒温槽温+5℃、100℃以上では120℃の一定温度に蒸留水を加熱し、生成する蒸気を使用した。また、イオン伝導度の計算に必要な膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

【0329】

(ホ) メタノール溶解性

窒素雰囲気下 150℃で4時間乾燥させたイオン伝導性高分子膜をメタノールに浸し、25℃で24時間静置した。取り出したイオン交換膜を再度 150℃で4時間乾燥させた後、質量減少率を測定した。

【0330】

(ヘ) メタノール透過性

室温にて蒸留水と、1mol/L メタノール水溶液を、直径23mmφのイ

オン伝導性高分子膜を介して接し、3時間までの蒸留水側のメタノール濃度変化をガスクロにて測定した。得られたメタノール濃度増加直線の傾きより、膜厚50 μm でのメタノール透過性を計算した。

【0331】

(ト) イオン交換基当量

イオン伝導性高分子膜を密閉できるガラス容器中に精秤し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌した。系内に発生した塩化水素を0.1 N水酸化ナトリウム標準水溶液にてフェノールフタレイン指示薬を用いて滴定し、計算した。

【0332】

(実施例1)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた200 mlの5つ口反応器に、5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルジスルホン酸ナトリウム塩9.99 g (24.0 mmol) および4, 4'-ジアミノベンゾフェノン3.40 g (16.0 mmol) とジメチルアセトアミド (DMAc) 36.3 g を仕込み室温で攪拌し溶解させた。引き続き1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物10.73 g (40 mmol) をDMAc 20.1 g とともに仕込み、室温で24時間攪拌した。得られたポリアミド酸ワニスの対数粘度 η は0.81 dl/gであった (DMAc, 35°C)。

【0333】

得られた30.0 wt %ポリアミド酸溶液をガラス板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で280°Cまで4時間で昇温し280°Cで4時間保持することによりDMAcの除去およびイミド化を行った。前記(ロ)記載の方法にて光架橋させた後、ガラス板を水に浸して膜を剥離し、前記(ハ)記載の方法でスルホン酸をナトリウム塩型よりフリーのプロトン酸型に戻した。得られた膜は可撓性に富み、強靱であった。この膜について、前記(ニ)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果、前記(ホ)の方法でメタノール溶解性を測定した結果、前記(ヘ)の方法でメタノール透過性を測定した結果および前記(ト)の方法でイオン交換基当量を測定した結果を表1に示す。

【0334】

(実施例2)

芳香族ジアミンとして3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩 5.96 g (24.0 mmol) および4, 4'-ジアミノベンゾフェノン 3.40 g (16.0 mmol)、芳香族ジアミン仕込み用DMAcとして26.9 gを、テトラカルボン酸無水物仕込み用のDMAcとして20.0 g用い、他は実施例1と同様にして重縮合を行った。対数粘度 η (DMAc、35℃)は0.70 dl/gであった。得られた30wt%ポリアミド酸溶液より実施例1と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋、ガラス板からの膜の剥離およびNa型よりH型へのイオン交換を行った。イオン伝導度、イオン交換基当量、メタノール溶解性およびメタノール透過性の測定結果を表1に示す。

【0335】

(実施例3)

200 ml 反応容器に5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルスルホン酸ナトリウム塩 8.33 g (20.0 mmol)、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン 4.25 g (20.0 mmol)、ピリジン 18.8 g および溶媒としてDMAc 100 mlを仕込んだ。無水ベンゼントリメリット酸クロリド 8.42 g (40.0 mmol)をDMAc 20 mlに溶かして滴下し、室温で24時間攪拌した。得られた反応液をセライト濾過し、濾液を全量が約100 mlになるまで濃縮した。実施例1と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋およびNa型よりH型へのイオン交換を行った。イオン伝導度、イオン交換基当量、メタノール溶解性およびメタノール透過性の測定結果を表1に示す。

【0336】

(実施例4)

200 mlの5つ口反応器に、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム 8.33 g (20.0 mmol)、DMAc 120 ml、ピリジン 9.4 g、塩化リチウム 3.6 gを仕込みジアミンを溶解させた。溶液を-5℃に冷却し、3, 3'-ベンゾフェノンジカルボン酸クロリド 6.14 g (20.0 mmol)をDMAc 20 mlに溶かし

た溶液を滴下した。滴下後、室温で24時間攪拌した。得られた溶液をDMAc 50mlで希釈し、セライト濾過した。この濾液をトルエン 500ml中に排出し、析出した重合体粉を濾過後、150℃で4時間乾燥して重合体粉9.17g（収率70.5%）を得た。得られた重合体の対数粘度は0.69dl/g（DMAc、35℃）であった。

【0337】

重合体5.0gをDMAc 20mlに溶かし、ガラス基板上に塗布した。イナーートオープンにて窒素雰囲気下常圧で200℃まで4時間で昇温し200℃で4時間保持することによりDMAcを除去した。実施例1と同様にして光架橋、膜の剥離およびイオン交換を行った。この膜について各測定を行った結果を表1に示す。

【0338】

（実施例5）

芳香族ジアミンとして4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム 4.16g（10.0mmol）およびビス（3,5-ジメチル-4-アミノフェニル）メタン2.54g（10.0mmol）の混合物を用い、他は実施例4と同様にして光架橋性スルホン化ポリアミドの合成を行った。収量は8.10g（収率71.1%）、対数粘度 η は0.74dl/gであった。実施例4と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋およびイオン交換後、各測定を行った。結果を表1に示す。

【0339】

（実施例6）

芳香族ジアミンとして4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム4.16g（10.0mmol）および4,4'-ジアミノベンゾフェノン2.12g（10.0mmol）の混合物を、ジカルボン酸クロリドとしてテレフタル酸クロリド4.06g（20.0mmol）を用い、他は実施例5と同様にして光架橋性スルホン化ポリアミドの合成を行った。収量は6.60g（収率74.2%）、対数粘度 η は0.64dl/gであった。実施例4と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋およびプロトン交換後

、各測定を行った。結果を表1に示す。

【0340】

(実施例7)

窒素導入管、温度計、冷却管及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル二塩酸塩 7.23 g (25.0 mmol)、ポリリン酸 120 g を入れ 200℃ で 1 時間攪拌した。テトラメチルテレフタル酸 2.78 g (12.5 mmol)、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸 3.38 g (12.5 mmol) を加え 200℃ で 1 時間攪拌した。反応溶液をイオン交換水 2000 ml 中に排出し、析出した重合体を水およびメタノールで洗浄した。160℃ で 4 時間乾燥して重合体粉 7.83 g (収率 77.1%) を得た。窒素導入管、冷却管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた 100 ml の 5 口反応器にこの重合体 6.00 g を仕込み濃硫酸 40 ml に溶かした。クロロスルホン酸 5 ml を滴下し、滴下後室温で 6 時間攪拌した。反応液を 400 ml のイオン交換水に投入し、析出した重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナーートオープンにて窒素雰囲気下 100℃ で 6 時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリベンゾオキサゾール 5.75 g を得た。得られた重合体の対数粘度は 0.65 dl/g (DMAc、35℃) であった。

【0341】

重合体 5.0 g を DMAc 18 ml に溶かした溶液をガラス板上に塗布し、イナーートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 150℃ まで 4 時間で昇温し 150℃ で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。得られたキャスト膜を実施例 1 と同様に光架橋させ、膜を剥離した。得られた膜の測定結果を表 1 に示す。

【0342】

(比較例1)

芳香族ジアミンとして 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルジスルホン酸ナトリウム 9.32 g (24.0 mmol) および 4, 4'-ジアミノビフェニル 2.95 g (16.0 mmol)、芳香族ジアミン仕込み用 DMAc として 31.2 g およびテトラカルボン酸仕込み時の DMAc を 20.0 g とし、他は実

施例 1 と同様にして重縮合を行った。ポリアミド酸前駆体の対数粘度 η (DMAc、35℃) は 0.75 dl/g であった。得られた 30 wt % ポリアミド酸溶液より実施例 1 と同様にしてスルホン化ポリイミドのキャスト膜を作成した。イオン伝導、イオン交換基当量、メタノール溶解性およびメタノール透過性の測定結果を表 1 に示す。

【0343】

(比較例 2)

ジアミンとして 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸 6.89 g (20.0 mmol) を用い、他は実施例 4 と同様にして重縮合を行い、スルホン化ポリアミド粉 7.27 g (収率 67.2%) を得た。得られた重合体の対数粘度は 0.62 dl/g (DMAc、35℃) であった。

乾燥温度を 170℃ とし他は実施例 4 と同様にしてキャスト膜を作成した。イオン伝導度、イオン交換基当量、メタノール溶解性およびメタノール透過性の測定結果を表 1 に示す。

【0344】

(比較例 3)

超強酸基含有フッ素系高分子のナフィオンTM膜 (Aldrich 社試薬) を用いて、実施例 1 と同様にしてイオン伝導度、メタノール溶解性、メタノール透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す

【0345】

【表 1】

	イオン交換 基当量 (g·eq ⁻¹)	膜厚 (μm)	90℃における イオン伝導度 (S·cm ⁻¹)	MeOH 溶解性 (%)	MeOH 透過性 (μmol·cm ⁻² ·min ⁻¹)
実施例 1	450	51	0.14	3.1	3.2
実施例 2	760	47	0.07	0.7	2.1
実施例 3	450	44	0.06	4.2	3.8
実施例 4	300	52	0.08	7.8	6.2
実施例 5	550	48	0.06	2.9	3.0
実施例 6	420	48	0.06	4.0	4.3
実施例 7	460	46	0.10	5.4	4.2
比較例 1	430	49	0.09	23.6	17.1
比較例 2	270	48	溶解のため 測定不能	58	溶解のため 測定不能
比較例 3	1100	51	0.13	0	11.7

【0346】

実施例 1～7 は比較例 1、2 のカルボニル基とアルキル基がない非光架橋型重合体に比べ、メタノール溶解性が小さい、即ち耐メタノール性が大きく向上していることは明らかである。また、比較例 4 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同程度のオーダーであるがメタノール透過性は低いことが分かる。

【0347】

(合成例 1)

窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた 500 ml 反応容器にポリエーテルエーテルケトン 50 g および濃硫酸 200 ml を仕込み溶解させた。窒素雰囲気下クロロスルホン酸 70 ml を滴下し、滴下後室温で 6 時間攪拌した。反応液を 3000 ml のイオン交換水に投入し、析出した重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオープンにて窒素雰囲気下 100℃で 6 時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 68.1 g を得た。得られたプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケト

ンのうち、50 g を水酸化ナトリウムで処理し Na 塩型スルホン化ポリエーテルエーテルケトンにした。

【0348】

(合成例2)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルスルホン酸ナトリウム塩 15.53 g (40.0 mmol) とジメチルアセトアミド (DMAc) 46.1 g を仕込み攪拌して溶解させた。3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノン二無水物 12.89 g (40.0 mmol) および DMAc 20.3 g を仕込み、室温で 24 時間攪拌した。得られた 30.0 wt % アミド酸ワニスの η は 0.72 dl/g であった (DMAc, 35°C)。

【0349】

(合成例3)

窒素導入管、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルスルホン酸ナトリウム塩 7.77 g (20.0 mmol)、DMAc 70 ml、ピリジン 4.7 g、塩化リチウム 1.8 g を仕込みジアミンを溶解させた。溶液を -5°C に冷却し、3, 3'-ベンゾフェノンジカルボン酸クロリド 6.14 g (20.0 mmol) を DMAc 20 ml に溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で 24 時間攪拌した。得られた溶液を DMAc 50 ml で希釈し、セライト濾過した。この濾液をトルエン 500 ml 中に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160°C で 4 時間乾燥して重合体粉 8.52 g (収率 71%) を得た。得られた重合体の対数粘度は 0.85 dl/g (DMAc, 35°C) であった。

【0350】

(合成例4)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 4.36 g (20 mmol)、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノール A 5.69 g (20 mmol)

o1)、および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) 仕込んだ。これに DMSO 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で 130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃でトルエンを留去した。引き続き、160℃で10時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液に DMSO 100 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 400 ml に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 7.77 g (収率 84%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の対数粘度は 1.06 dl/g (DMSO、35℃) であった。

【0351】

(合成例5)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 300 ml の 5 口反応器に、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン 11.48 g (40 mmol)、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノールA 11.38 g (40 mmol)、および炭酸カリウム 6.92 g (50 mmol) 秤取した。これに DMAc 80 ml とトルエン 60 ml を加え、窒素雰囲気下で 130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、160℃で10時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液に DMAc 150 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 600 ml に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 16.34 g (収率 82%) を得た。得られたポリスルホンの対数粘度は 0.85 dl/g (DMAc、35℃) であった。

【0352】

(合成例6)

ジアミンとして 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルジアミン 9.61 g (40 mmol)、ジアミンを溶かすための DMAc 溶媒として 29.9 g、テトラカルボン酸二無水物として 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 10.81 g (40.0 mmol)、テトラカルボン酸二無水物を洗い込む溶媒として DMAc 18.2 g を用い、その他

の条件は合成例2と同様にして 29.8 wt % ポリアミド酸ワニスを調製した。得られたポリアミド酸の η は 0.66 dl/g (DMAc, 35°C) であった。

【0353】

(合成例7)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に 2, 2-ビス[(4-フルオロフェニル)ベンゾオキサゾール-6-イル]ヘキサフルオロプロパン 11.48 g (20 mmol)、テトラメチルヒドロキノン 3.32 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) を仕込んだ。これにN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で 130°C で 4 時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150°C に昇温してトルエンを留去した。引き続き、180°C で 20 時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液に NMP 100 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 400 ml に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160°C で 4 時間乾燥して重合体粉 7.84 g (収率 56%) を得た。得られたポリベンゾオキサゾール粉の対数粘度は 0.59 dl/g (NMP, 35°C) であった。

【0354】

(実施例8)

合成例1で合成したNa型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4.86 g、合成例4で合成したポリエーテルケトン 4.62 g をジメチルスルホキシド (DMSO) 20 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナータオープンにて窒素雰囲気下常圧で 200°C まで 4 時間で昇温し 200°C で 4 時間保持することにより DMSO を除去した。(ロ) に記載の方法にて光架橋させた後、ガラス板を水に浸して膜を剥離し、(ハ) に記載の方法でスルホン酸をナトリウム塩型よりフリーのプロトン酸型に戻した。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(ニ)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果、および(ホ)の方法でメタノール溶解性を測定した結果、前記(ヘ)の方法でメタノール透過性を測定した結果および前記(ト)の方法でイオン

交換基当量を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 3 5 5 】

(実施例 9)

Na 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン を 3.40 g、ポリエーテルケトン を 6.01 g とし、それ以外は実施例 8 と同様にして光架橋膜を作成した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 3 5 6 】

(実施例 10)

ポリエーテルケトンの代わりに合成例 5 で合成したポリスルホン 4.98 g を用い、それ以外は実施例 8 と同様にして光架橋膜を作成した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 3 5 7 】

(実施例 11)

合成例 2 で合成したスルホン化ポリアミド酸の 30% DMAc 溶液 18.95 g および合成例 6 で合成したポリアミド酸の 29.8% DMAc 溶液 13.70 g を混合した。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 300℃まで 4 時間で昇温し 300℃で 4 時間保持することにより DMAc 除去および熱イミド化を行った。実施例 8 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化を行い得られた光架橋膜の測定を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 3 5 8 】

(実施例 12)

合成例 3 で合成したスルホン酸ナトリウム塩型のポリアミド 6.00 g、および合成例 6 で合成した 29.8 wt% ポリアミド酸ワニス 17.13 g および DMAc 15 ml を混合溶解した。この混合溶液をガラス基板上にキャストし、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 300℃まで 4 時間で昇温し 300℃で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。実施例 8 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 3 5 9 】

(実施例 13)

合成例 1 で合成した Na 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4.86 g および合成例 6 で合成したポリベンゾオキサゾール 7.00 g を NMP 25 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 220℃まで 4 時間で昇温し 220℃で 4 時間保持することにより NMP を除去した。実施例 8 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0360】

(実施例 14)

合成例 1 で合成した Na 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4.86 g およびビス(3,5-ジメチルフェニル)スルホン 2.74 g を DMAc 16 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 200℃まで 4 時間で昇温し 200℃で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。実施例 8 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0361】

(実施例 15)

2,7-アントラキノンジスルホン酸ナトリウム塩 4.12 g および合成例 5 で合成したポリスルホン 4.98 g を DMAc 20 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で室温より 200℃まで 4 時間で昇温し 200℃で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。実施例 8 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0362】

(比較例 4)

合成例 1 のプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 5.01 g を DMAc 15 ml に溶解させ、ガラス板上に塗布した。イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で室温より 140℃まで 4 時間で昇温し 140℃で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。ガラス板をトルエンに浸して膜を剥離

し、140℃で乾燥した。測定結果を表2に示す。

【0363】

(比較例5)

3, 3', 5, 5' -テトラメチルビスフェノールAの代わりにビスフェノールA 4.57 g (20 mmol) を用い、その他は合成例4と同様にしてポリエーテルケトンを合成し、重合体粉 6.98 g (収率 86%) を得た。対数粘度は 1.16 dl/g (DMAc, 35℃) であった。得られたポリエーテルケトン 4.06 g および合成例1のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4.43 g をDMAc 20 ml に溶解させ、比較例4と同様にしてキャスト膜を作成した。測定結果を表2に示す。

なお、比較を容易にするために、前記比較例3でナフィオン膜を用いて測定した結果を表2にも示した。

【0364】

【表2】

	イオン交換基当量 (g·eq ⁻¹)	90℃における イオン伝導度 (S·cm ⁻¹)	メタノール溶解性 (%)	メタノール透過性 (μmol·cm ⁻² ·min ⁻¹)
実施例 8	470	0.28	5.7	3.6
実施例 9	630	0.16	2.5	2.2
実施例 10	490	0.25	6.2	4.2
実施例 11	560	0.09	1.5	2.8
実施例 12	540	0.08	1.7	2.4
実施例 13	600	0.11	2.4	1.7
実施例 14	370	0.23	12.6	10.4
実施例 15	430	0.06	9.2	7.2
比較例 4	230	溶解のため 測定不能	100	溶解のため 測定不能
比較例 5	440	溶解のため 測定不能	68	溶解のため 測定不能
比較例 3	1100	0.13	0	11.7

【0365】

実施例 8～15 は比較例 4 および 5 の架橋がない重合体に比べて、メタノール溶解性が小さい、即ち耐メタノール性が大きく向上していることは明らかである。また、比較例 3 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同等以上でありメタノール透過性が低いことが分かる。

【0366】

(合成例 8)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 500 ml の 5 口反応器に、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 17.46 g (80 mmol)、ビスフェノール A 18.26 g (80 mmol)、および炭酸カリウム 13.84 g (100 mmol) 仕込んだ。これに DMSO (ジメチルスルホキシド) 160 ml とトルエン 120 ml を加え、窒素雰囲気下で 130℃ で 4 時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃ でトルエンを留去した。引き続き、160℃ で 10 時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液に DMSO 200 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 1000 ml に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃ で 4 時間乾燥して重合体粉 28.2 g (収率 87%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の対数粘度は 0.96 dl/g (DMSO、35℃) であった。

【0367】

(合成例 9)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 7.05 g (40.0 mmol) と DMAc 30.4 g に仕込み攪拌して溶解させた。3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノン二無水物 12.89 g (40.0 mmol) および DMAc 16.2 g を仕込み、室温で 24 時間攪拌した。得られた 30.0 wt% アミド酸ワニスの η は 0.71 dl/g であった (DMAc、35℃)。

【0368】

(合成例 10)

窒素導入管、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び攪拌装置を備えた 200

ml の 5 つ口反応器に、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン 4.97 g (20.0 mmol)、DMAc 70 ml、ピリジン 4.7 g、塩化リチウム 1.8 g を仕込みジアミンを溶解させた。溶液を -5℃ に冷却し、3, 3' - ベンゾフェノンジカルボン酸クロリド 6.14 g (20.0 mmol) を DMAc 20 ml に溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で 24 時間攪拌した。得られた溶液を DMAc 50 ml で希釈し、セライト濾過した。この濾液をメタノール 500 ml 中に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃ で 4 時間乾燥して重合体粉 7.14 g (収率 74%) を得た。得られた重合体の対数粘度は 0.72 dl/g (DMAc、35℃) であった。

【0369】

(合成例 11)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 つ口反応器に、5, 5' - カルボニルビス (2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) 8.45 g (20 mmol)、3, 3', 5, 5' - テトラメチルビスフェノール A 5.69 g (20 mmol)、および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) を仕込んだ。これに DMSO 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で 130℃ で 4 時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃ でトルエンを留去した。引き続き、160℃ で 10 時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液に DMSO 100 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をトルエン 400 ml に排出し、析出した重合体をアセトンで洗浄した。得られた重合体粉を 160℃ で 4 時間乾燥して重合体粉 10.53 g (収率 79%) を得た。得られたスルホン化ポリエーテルケトン粉の対数粘度は 0.78 dl/g (DMSO、35℃) であった。

【0370】

(合成例 12)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 300 ml の 5 つ口反応器に、3, 3', 5, 5' - テトラメチルビスフェノール A 5.69 g (20 mmol)、および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) を秤取した。こ

れにDMAc 20 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下 130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、ビス(4-クロロ-3-ベンゼンスルホン酸ナトリウム)スルホン 9.82 g (20 mmol)、およびDMAc 20 ml を加え、165℃で20時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液にDMAc 40 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をトルエン 400 ml に排出し、析出した重合体をトルエンで洗浄した。得られた重合体粉末を160℃で4時間乾燥して重合体粉 10.96 g (収率 78%) を得た。得られたポリスルホンの対数粘度は 0.62 dl/g (DMAc、35℃) であった。

【0371】

(合成例13)

ジアミンとして 4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム 19.30 g (40 mmol)、ジアミンを溶かすための溶媒としてDMAc 50.00 g、テトラカルボン酸二無水物として 1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 10.73 g (40.0 mmol)、テトラカルボン酸二無水物を洗い込む溶媒としてDMAc 20.07 g を用い、その他の条件は合成例2と同様にして 30.0 wt% ポリアミド酸ワニスを調製した。得られたポリアミド酸の η は 0.74 dl/g (DMAc、35℃) であった。

【0372】

(合成例14)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた1000 ml の5つ口反応器に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) 12 g をクロロホルム 200 g に溶かし、室温で攪拌しながら 10 wt% クロロスルホン酸クロロホルム溶液 500 g を滴下した。沈殿物を濾別し、ジクロロメタンで洗浄した。イナートオーブンにて窒素雰囲気下 100℃で6時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリフェニレンオキシド 15.11 g を得た。得られたプロトン型スルホン化ポリフェニレンオキシドを水酸化ナトリウムで処理しNa型スルホン化ポリフェニレンオキシドにした。

【0373】

(合成例15)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル二塩酸塩 7.23 g、ポリリン酸 120 g を入れ 200℃ で 1 時間攪拌した。2, 5-ジメチルテレフタル酸 4.15 g を加え 200℃ で 1 時間攪拌した。反応溶液をイオン交換水 2000 ml 中に排出し、析出した重合体を水およびメタノールで洗浄した。160℃ で 4 時間乾燥して重合体粉 6.21 g (収率 79%) を得た。窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた 100 ml の 5 口反応器にこの重合体 6.00 g を仕込み濃硫酸 40 ml に溶かした。クロロスルホン酸 5 ml を滴下し、滴下後室温で 6 時間攪拌した。反応液を 400 ml のイオン交換水に投入し、析出した重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオープンにて窒素雰囲気下 100℃ で 6 時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリベンゾオキサゾール 6.44 g を得た。得られた重合体の対数粘度は 0.91 dl/g (DMAc, 35℃) であった。

【0374】

(実施例16)

合成例 8 で合成したポリエーテルケトン 4.06 g および合成例 11 で合成した Na 塩型スルホン化ポリエーテルケトン 6.67 g を DMSO 25 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 200℃ まで 4 時間で昇温し 200℃ で 4 時間保持することにより DMSO を除去した。(ロ) 記載の方法にて光架橋させた後、ガラス板を水に浸して膜を剥離し、(ハ) 記載の方法でスルホン酸をナトリウム塩型よりフリーのプロトン酸型に戻した。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(ニ)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果、および(ホ)の方法でメタノール溶解性を測定した結果、前記(ヘ)の方法でメタノール透過性を測定した結果および前記(ト)の方法でイオン交換基当量を測定した結果を表 3 に示す。

【0375】

(実施例 17)

ポリエーテルケトン を 4.88 g、Na 塩型スルホン化ポリエーテルケトン を 5.33 g とし、それ以外は実施例 16 と同様にして光硬化膜を作成した。測定結果を表 3 に示す。

【0376】

(実施例 18)

Na 塩型スルホン化ポリエーテルケトンの代わりに合成例 12 で合成した Na 塩型スルホン化ポリスルホン 7.03 g を用い、それ以外は実施例 16 と同様にして光硬化膜を作成した。測定結果を表 3 に示す。

【0377】

(実施例 19)

合成例 9 で合成したポリアミド酸の 30.0% DMAc 溶液 19.00 g および合成例 13 で合成したスルホン化ポリアミド酸の 30.0% DMAc 溶液 22.90 g を混合した。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で、300℃まで4時間で昇温し 300℃で4時間保持することにより DMAc 除去および熱イミド化を行った。実施例 216 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化を行い得られた光硬化膜の各種測定を行った。結果を表 3 に示す。

【0378】

(実施例 20)

合成例 10 で合成したポリアミド 4.83 g、および合成例 13 で合成した 30.0 wt % スルホン化ポリアミド酸ワニス 22.91 g および DMAc 15 ml を混合溶解した。この混合溶液をガラス基板上にキャストし、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 300℃まで4時間で昇温し 300℃で4時間保持することにより DMAc を除去した。実施例 16 と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および各種測定を行った。結果を表 3 に示す。

【0379】

(実施例 21)

合成例 8 で合成したポリエーテルケトン 4.06 g および合成例 14 で合成し

たNa塩型スルホン化ポリフェニレンオキシド3.87gをDMSO 25mlに溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で200℃まで4時間で昇温し200℃で4時間保持することによりDMSOを除去した。実施例16と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表3に示す。

【0380】

(実施例22)

合成例8で合成したポリエーテルケトン4.06gおよび合成例15で合成したNa塩型スルホン化ポリベンゾオキサゾール4.11gをDMSO 25mlに溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で140℃まで4時間で昇温し140℃で4時間保持することによりDMSOを除去した。実施例16と同様に光架橋および各種測定を行った。結果を表3に示す。

【0381】

(実施例23)

合成例8で合成したポリエーテルケトン 4.06gおよびトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム 3.56gをDMAc 16mlに溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で200℃まで4時間で昇温し200℃で4時間保持することによりDMAcを除去した。実施例16と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表3に示す。

【0382】

(実施例24)

2,7-アントラキノン 2.08gおよび合成例12で合成したNa塩型スルホン化ポリスルホン 7.02gをDMAc 20mlに溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で室温より200℃まで4時間で昇温し200℃で4時間保持することによりDMAcを除去した。実施例16と同様に光架橋、スルホン酸のプロトン化および測定を行った。結果を表3に示す。

【0383】

(比較例6)

前記比較例1のポリエーテルケトン3.50gおよび合成例8のポリエーテルケトン5.00gをDMSO 20mlに溶解させ、比較例4と同様にしてキャスト膜を作成した。測定結果を表3に前記比較例4および比較例3の結果とともに示す。

【0384】

【表3】

	イオン交換基当量 ($\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$)	90°Cにおける イオン伝導度 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	メタノール溶解性 (%)	メタノール透過性 ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)
実施例 16	520	0.21	4.4	3.2
実施例 17	620	0.15	2.7	2.7
実施例 18	530	0.19	5.0	4.0
実施例 19	590	0.11	1.9	2.1
実施例 20	550	0.07	1.4	3.1
実施例 21	530	0.17	3.2	7.5
実施例 22	680	0.10	2.4	4.1
実施例 23	430	0.09	13.5	11.0
実施例 24	740	0.05	10.3	10.1
比較例 4	230	溶解のため 測定不能	100	溶解のため 測定不能
比較例 3	1100	0.13	0	11.7
比較例 6	560	溶解のため 測定不能	48.2	溶解のため 測定不能

【0385】

実施例16～24は比較例4、5および6の架橋がない重合体に比べ、メタノール溶解性が小さい、即ち耐メタノール性が大きく向上していることは明らかである。また、比較例3のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同程度のオーダーであるがメタノール透過性は低いことが分かる。

【0386】

【発明の効果】

本発明により提供されるプロトン酸基含有架橋性樹脂は、架橋することによって優れたイオン伝導性および優れた耐メタノール性を有する。

本発明の架橋物からなるイオン導電性高分子膜は、高いイオン伝導性を有し、かつ耐水性、耐溶剤性、耐熱性に優れているので、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池を可能とする。

特に、本発明に係るイオン導電性高分子膜を用いて燃料電池を形成すると、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作可能な燃料電池を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価でイオン伝導性が高く、かつ耐水、耐メタノール性に優れた燃料電池用イオン伝導性高分子膜を与えうるプロトン酸基含有架橋性樹脂、その架橋物、それからなる燃料電池用イオン伝導性高分子膜およびそれを用いた燃料電池を提供すること。

【解決手段】 架橋基およびプロトン酸基を有し、光、熱または電子線により架橋できるプロトン酸基含有架橋性樹脂、その架橋物、それからなる燃料電池用イオン伝導性高分子膜および燃料電池。

架橋基がカルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基であり、光によって架橋できるプロトン酸基含有架橋性樹脂は、本発明の架橋性樹脂の好ましい態様である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-182252
受付番号	50200911193
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月21日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社